Libros de Cátedra

Problemas de química orgánica

Aplicados a las ciencias agrarias y forestales

Gustavo Pablo Romanelli , Guillermo Blustein
y Diego Manuel Ruiz



FACULTAD DE
CIENCIAS AGRARIAS Y FORESTALES





PROBLEMAS DE QUÍMICA ORGÁNICA

APLICADOS A LAS CIENCIAS AGRARIAS Y FORESTALES

Gustavo Pablo Romanelli
Guillermo Blustein
Diego Manuel Ruiz

Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales





A Juan Carlos Autino, nuestro amigo, mentor y referente.

A nuestras familias, que siempre nos acompañan.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales de la Universidad Nacional de La Plata por su interés en este proyecto.

A nuestros compañeros de cátedra, los que están y todos los que pasaron en algún momento por las aulas y los laboratorios de Química Orgánica.

A todos los estudiantes con quienes hemos compartido el curso de Química Orgánica, por el interés siempre presente, por sus consultas, preguntas y conversaciones, las cuales con toda seguridad han hecho sus aportes a este libro.

Índice

Introducción

La capacidad para la resolución de problemas dentro del ámbito laboral es, quizás, una de las incumbencias más importantes que un profesional debe tener. Para lograrlo, usualmente debe utilizar herramientas que provienen de muchas áreas, muchas veces alejadas de la temática central de la profesión.

En el ámbito de las Ciencias Agrarias y Forestales una de las áreas que más se destacan es la Química y, dentro de ella la Química Orgánica. Describir las características generales de los compuestos orgánicos y sus propiedades físicas y químicas suele ser un trabajo extenso, y afortunadamente lo hemos compilado en la obra *Introducción a la Química Orgánica* (Autino, Romanelli, Ruiz, Edulp, 2013) orientado a la temática de las Ciencias Forestales, Agrarias y Naturales. Sin embargo, resulta necesario abordar la Química Orgánica desde una mirada más integradora que incluya, entre otras cuestiones, la resolución de problemas.

En esta obra presentamos ejercicios y problemas sobre distintos aspectos de la Química Orgánica; por ejemplo: la nomenclatura, la estructura molecular, la isomería y las características y propiedades de las distintas familias de compuestos orgánicos. Los lectores notarán que algunos problemas están resueltos, de modo de permitir la adquisición y el uso de herramientas para la resolución de los mismos. En muchos de los casos los problemas que se presentan muestran una relación directa con problemáticas y temas de índole agrario, forestal y/o ambiental.

Esperamos que la obra les sea de utilidad.

Gustavo P. Romanelli
Guillermo Blustein
Diego M. Ruiz

CAPÍTULO 1
Introducción a la Estructura de Compuestos Orgánicos

Contenidos

Representación de moléculas orgánicas. Representación de enlaces. Fórmula de Lewis. Fómula condensada. Fórmula semidesarrollada. Estructura de zig-zag. Clasificación de los átomos de carbono. Funciones orgánicas. Geometría molecular. Hibridación.

Problemas

1) ¿Hasta cuántos átomos de hidrógeno puede unirse un átomo de carbono en un compuesto orgánico?

Las *moléculas orgánicas* son conjuntos de átomos ordenados y unidos entre sí mediante uniones predominantemente covalentes. Presentan un “esqueleto” de átomos de carbono enlazados unos a otros, que forman lo que se denomina “cadena carbonada”.

A diferencia de los otros elementos, el *carbono* tiene la capacidad de formar cadenas que pueden estar constituidas por una cantidad casi ilimitada de átomos de dicho elemento. Debido a las propiedades de los orbitales atómicos (regla del octeto), los átomos de carbono tienen la capacidad de formar *hasta cuatro* uniones covalentes con otros átomos, resultando entonces las siguientes posibilidades de unión para un átomo de carbono:

- 4 uniones simples (geometría tetraédrica)
- 2 uniones simples y una doble (geometría triangular plana)
- 2 uniones dobles (geometría lineal)
- 1 unión simple y una triple (geometría lineal)

Esto significa que un átomo de carbono puede estar unido a cuatro átomos de hidrógeno mediante uniones simples.

2) Completar la cantidad de átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono en las siguientes cadenas carbonadas:

a) b) c)

RESOLVER.

3) El compuesto denominado “etanol” posee la fórmula molecular C_2H_6O. Representar: a) Su estructura de Lewis. b) Su fórmula semidesarrollada. c) Su estructura en zig-zag.

En su mayoría, las moléculas de los compuestos orgánicos son tridimensionales. Por lo tanto, el aspecto “espacial” resulta de fundamental importancia para entender las estructuras de las moléculas, y para representarlas. El hecho de que debamos realizar su representación en un plano (2D) (en el papel, pizarrón, etc.) requiere que utilicemos ciertas convenciones.

Hay varias maneras de representar las moléculas:

***Fórmula condensada o fórmula molecular*:** Muestra la cantidad de átomos de cada elemento que constituye la molécula; en el ejemplo sería C_2H_6O.

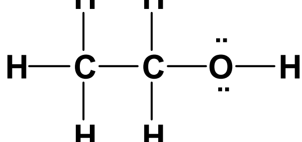
Fórmula semidesarrollada: muestra cómo están distribuidos los átomos en la molécula:

$$H_3C\text{-}CH_2\text{-}OH$$

***Fórmulas de Lewis* o *estructuras de Lewis*:** Son estructuras desarrolladas que ubican todos los átomos de una molécula, en el plano. Muestran todos los átomos, y todos los electrones (los que no son compartidos, y los que forman los enlaces). Para representar los enlaces, se usan líneas que equivalen al par de electrones, y deben considerarse varias reglas:

- **Deben indicarse todos los electrones de valencia.**
- **Cada elemento debe tener un octeto completo de electrones en la medida de lo posible.** Son excepciones de esta regla el hidrógeno, que logra su capa completa con solo dos electrones, y los elementos posteriores al segundo período como el azufre y el fósforo, que pueden alojar más de ocho electrones de valencia (se dice que el S y el P pueden *expandir el octeto*).

De esta forma, la estructura de Lewis del etanol será:



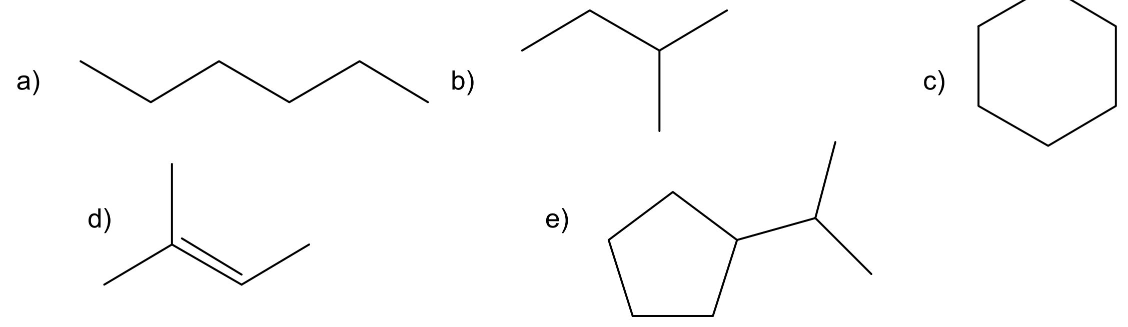
Estructuras en zig-zag: Es otra forma de representar las uniones C–C, consiste en dibujarlas como segmentos que forman una línea quebrada (con los enlaces como corresponda: simples, dobles o triples), considerando los siguientes lineamientos:

- Cada enlace se representa como un segmento

- Cada uno de los vértices entre segmentos representa un átomo de carbono.
- Los enlaces vecinos deben representarse con cierto ángulo entre ellos, de manera de poder identificarlos.
- Los átomos de hidrógeno unidos a los de carbono no se indican (pero pueden calcularse teniendo en cuenta las uniones que tiene comprometidas cada átomo de carbono).

Por lo tanto, la estructura en zig-zag del etanol será la siguiente: OH

4) Dada cada una las siguientes estructuras en zig-zag, representar sus fórmulas molecular y semidesarrollada:



RESOLVER.

5) Identificar los átomos de carbono primarios, secundarios y terciarios en una cadena lineal de cuatro átomos de carbono, y en una idéntica a la anterior, que posea una ramificación de un solo carbono.

La presencia de ramificaciones en las moléculas orgánicas permite clasificar a los átomos de carbono en base a la cantidad de carbonos vecinos a los que se encuentran enlazados, según el siguiente criterio:

átomo de carbono ***primario***: tiene sólo un átomo de carbono vecino
átomo de carbono ***secundario***: tiene dos átomos de carbono vecinos
átomo de carbono ***terciario***: tiene tres átomos de carbono vecinos
átomo de carbono ***cuaternario***: tiene cuatro átomos de carbono vecinos

Según ese criterio, la cadena lineal poseerá dos átomos de carbono primario en sus extremos, mientras que los dos átomos del interior de la cadena serán secundarios.

En el caso de que uno de esos carbonos interiores posea una ramificación, dicho átomo estará unido a otros tres, por lo que pasará a ser un carbono terciario.

6) Identificar los átomos de carbono primarios, secundarios y terciarios en las siguientes estructuras:

a) $H_3C—CH_2—OH$

b) $H_3C—CH_2—O—CH_3$

c) $H_3C—CH_2—CH(CH_3)—OH$

d) $H_3C—CH_2—C(CH_3)_2—NH_2$

RESOLVER.

7) Determinar la carga formal de cada uno de los átomos de la molécula de metano (CH_4).

La carga formal de un átomo que se encuentra enlazado a otro se entiende como una estimación del exceso de carga que existe entre el átomo enlazado, y el mismo átomo si se encontrara libre.

Por lo tanto, para determinar la carga formal de algún átomo debe partirse de la estructura de Lewis de la molécula a la que pertenece, por lo que se aconseja repasar la formulación de ese tipo de estructuras. Debemos tener en cuenta todos los electrones que pertenecen a dicho átomo, discriminando entre los electrones no compartidos que pueda poseer, y los electrones que comparte con los otros átomos para formar los enlaces. Luego, sólo resta comparar la cantidad de electrones de valencia (del átomo libre, como lo define la Tabla Periódica de los Elementos) con la cantidad de electrones comprometidos en los enlaces (que se reparten de manera equitativa entre los dos átomos) y los electrones no compartidos (electrones del átomo enlazado estudiado).

Para el caso del metano, debemos considerar su estructura de Lewis

H
•x
H x• C •x H
x•
H

Visualizando los electrones de la misma, podemos proceder a calcular las cargas formales de los átomos de carbono e hidrógeno:

Electrones de valencia del C = 4 e^-	Electrones de valencia del H = 1 e^-
Electrones compartidos del C = 4 e^-	Electrones compartidos del H = 1e^-
Electrones no compartidos del C = 0	Electrones no compartidos del H = 0
Carga formal del C = 4 – 4 – 0 = 0	Carga formal del H = 1 – 1 – 0 = 0

8) Determinar la carga formal de cada uno de los átomos de los siguientes compuestos: a) CH_3-CH_3, b) CH_2=CH_2, c) CH_3-CH=O, d) CH_3-OH, e) NH_3 , f) NH_4^+, g) CO_2, h) CO_3^{-2}.

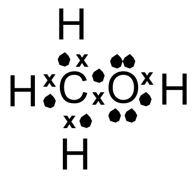
RESOLVER.

9) Determinar el número de oxidación de cada uno de los átomos de la molécula de metanol (CH_3-OH) y la de etanal (CH_3-CH=O).

A diferencia de los que sucede durante el cálculo de la carga formal, la determinación del número de oxidación requiere, además de la misma estructura de Lewis, de la consideración de

una propiedad en particular: la electronegatividad. Al tratarse de una medida de la capacidad de un átomo para atraer electrones, permite una mejor representación de la distribución electrónica en las moléculas.

Entonces, para la determinación del número de oxidación, deben “asignarse” todos los electrones de una unión al átomo más electronegativo de la misma; y luego se realiza la comparación entre los electrones de valencia del átomo en cuestión, tal como es definido en la Tabla Periódica, y la cantidad de electrones “asignados” a dicho átomo, más los no compartidos. En el ejemplo:



Electrones de valencia del O = 6 e^-
Electrones “asignados” al O = 4 e^-
Electrones no compartidos del O = 4 e^-
N de oxidación del O = 6 – 4 – 4 = -2

Electrones de valencia del C = 4 e^-
Electrones “asignados” al C = 6 e^-
Electrones no compartidos del C = 0 e^-
N de oxidación del C = 4 – 6 – 0 = -2

Electrones de valencia del H = 1 e^-
Electrones “asignados” al H = 0 e^-
Electrones no compartidos del H = 0 e^-
N de oxidación del H = 1 – 0 – 0 = +1

Debe tenerse en cuenta que a la hora de determinar y comparar los números de oxidación, que átomos de un mismo elemento, no necesariamente van a tener el mismo número de oxidación, si es que se encuentran con entornos atómicos y electrónicos diferentes. También hay que tener en cuenta que en uniones entre dos átomos de un mismo elemento, se asignará la mitad de los electrones de dicha unión a cada uno de los átomos que la componen. En el segundo ejemplo, CH_3-CH=O, el átomo de carbono unido a los tres hidrógenos tendrá un número de oxidación con el valor -3, mientras que para el otro átomo de carbono, unido al oxígeno, el número de oxidación valdrá +1. Verifique esos estados de oxidación.

10) Determinar el número de oxidación del/los átomo/s de carbono en los siguientes compuestos: a) CH_4, b) CO_2, c) CH_3Cl, d) $H_2C{=}O$, f) CH_3NH_2, g) CH_3-CH_3, h) $CH_2{=}CH_2$

RESOLVER

11) Clasificar a los siguientes compuestos de origen vegetal, según la familia de compuestos a la que pertenecen:

a) Mentol

b) Mezcalina

c) Ácido gálico

En su mayoría, las moléculas orgánicas tienen grupos característicos de átomos, llamados ***grupos funcionales*** (también ***funciones químicas***) unidos a átomos de C, o que contienen dichos átomos. Una función o grupo funcional es un átomo o grupo de átomos, cuya presencia confiere propiedades características al compuesto en que está presente.

En la siguiente Tabla se incluyen las principales funciones, ya que es necesario conocerlas y familiarizarse con ellas. La letra R representa una porción de la estructura de un compuesto orgánico, que en general no contiene otras funciones. En la Tabla pueden verse representaciones con un símbolo entre paréntesis, como en R–C(O)OH . Significa que tanto el O encerrado, como el OH, están unidos al mismo átomo de C.

Estructura base: Hidrocarburo	R-H	Ejemplos: CH_3-CH_2-CH_3 (alcano) CH_2=CH-CH_3 (alqueno)
Función	***Representación***	***Estructura de un ejemplo***
Alcohol	R–**OH**	CH_3–CH_2–CH_2–OH
Amina (primaria)	R–CH_2–**NH_2**	CH_3–CH_2–NH_2
Éter	R–**O**–R’	CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3
Aldehído	R–**C(O)H**	H_3C–C(=O)–H
Cetona	R–**C(O)**–R’	H_3C–C(=O)–CH_2-CH_3
Nitrilo	R–**CN**	CH_3–C≡N

Función	***Representación***	***Estructura de un ejemplo***
Acido carboxílico	R–**C(O)OH**	$H_3C-C(=O)OH$
Éster	R–**C(O)O**R'	$H_3C-C(=O)$O-CH_2-CH_2-CH_3
Amida	R–**C(O)NH₂**	H_3C-$H_2C-C(=O)NH_2$
Tiol	R–**SH**	CH_3–CH_2–SH

Si nos guiamos con la información proporcionada por la Tabla, podemos ver que el mentol posee una función hidroxilo, mientras que la mezcalina tiene dos funciones: una amina y tres grupos éter. En el caso del ácido gálico, puede verse que posee tres grupos alcohol (que más adelante veremos que en este caso se llamarían fenoles), y una función ácido carboxílico.

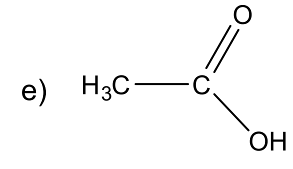
12) Identificar las funciones orgánicas presentes en los siguientes compuestos:

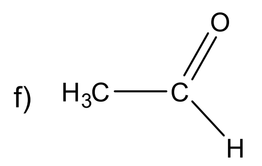
a) CH_3-OH

b) CH_3-NH_2

c) CH_3-O-CH_3

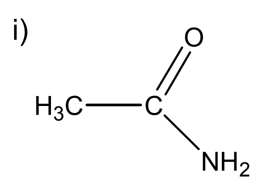
d) $H_3C-C(=O)-CH_3$

e) 

f) 

g) CH_3-SH

h) $H_3C-C\equiv N$

i) 

j) $H_3C-C(=O)-O-CH_3$

RESOLVER.

13) Reconocer las funciones orgánicas en las siguientes moléculas polifuncionales:

a) H_3C — (anillo bencénico) — C(=O)OH; HS

b) $H_3C—C(CH_3)=C(OH)—CH_2—C(=O)H$

c) $H_3C—CH(NH_2)—C(=O)—O—CH_3$

d) $H_3C—CH_2—CH(CH=CH_2)—C(=O)NH_2$

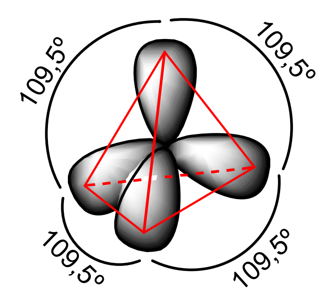
e) (ciclopentano) CN; Br; $O=C—CH_3$

RESOLVER.

14) Indicar la geometría de las moléculas de los siguientes compuestos y mencionar el tipo de hibridación que posee cada uno de sus átomos de carbono: a) CH_4, b) CH_3Cl, c) $CH_2=CH_2$, d) HC≡CH.

Cuando un átomo de carbono forma enlaces, *combina* orbitales de energía similar, con el objeto de formar enlaces equivalentes, dando lugar a nuevos orbitales. Esa *combinación* se denomina ***hibridación de orbitales***. Según el tipo de enlaces que es capaz de formar un átomo de carbono, hay tres hibridaciones posibles: **sp^3 sp^2 y sp.**

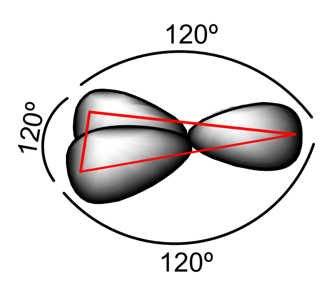
En el caso de un átomo de carbono con cuatro enlaces simples, la hibridación resultante se denomina sp^3. En este caso se combinan los orbitales 2s, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ con lo cual se obtienen 4 orbitales híbridos **sp^3**. Esos cuatro orbitales son equivalentes, y por eso se disponen igualmente separados, partiendo del núcleo del átomo de carbono, hacia cada uno de los vértices de un tetraedro regular.



Cuatro orbitales sp^3

Los casos a) y b), en los que el átomo de carbono posee cuatro uniones simples, muestras hibridación sp^3 y una geometría tetraédrica.

En el caso de la hibridación sp^2 se combinan tres orbitales: 2s, $2p_x$ y $2p_y$, con lo cual se obtienen 3 orbitales híbridos constituidos por 1 parte de orbital s y 2 partes de orbitales p (por eso los llamamos **sp^2**); Como los tres orbitales son equivalentes, se disponen equidistantes a partir del núcleo del C, hacia cada uno de los vértices de un triángulo equilátero. Es la situación que ocurre en el caso de un carbono con un enlace doble y dos simples.



Tres orbitales sp^2

Nótese que el átomo de carbono posee además un orbital atómico **"p"** que no participó en la hibridación (no mostrado en la figura anterior) y es perpendicular al plano que conforman los tres orbitales hibridos **sp^2** (repasar en *Introducción a la Química Orgánica:* Autino, Romanelli, Ruiz, Edulp, 2013)

En el compuesto (c), $CH_2=CH_2$, al tener ambos átomos de carbono un enlace doble, poseen hibridación sp^2 y, en consecuencia, una geometría plana triangular para cada uno. Repasar cómo se establecen esos dos enlaces entre átomos de carbono (uno y el otro).

Cuando un átomo de carbono posee un enlace triple y uno simple, el tipo de hibridación que posee es la **sp**. De ese modo se combinan los orbitales 2s y $2p_x$, con lo cual se obtienen 2 orbitales híbridos constituidos por 1 parte de orbital s y 1 parte de orbitales p, quedando los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ sin combinar.

Los dos orbitales sp son equivalentes, por lo que se disponen a partir del núcleo del C, hacia cada uno de los sentidos sobre una recta.

Es el caso del compuesto (d), HC≡CH los átomos de carbono poseen este tipo de hibridación, constituyendo una unión triple, con geometría lineal para dicha molécula. Repasar cómo se establecen esos dos enlaces entre átomos de carbono (un enlace y otros dos).

15) Indicar la hibridación de los átomos de carbono y la geometría de cada una de las siguientes moléculas: a) $CH_2=CHBr$, b) $Cl_2C=CCl_2$, c) CCl_4, d) CH_3-C≡N, e) CH_3-CH_3.

RESOLVER.

16) Conociendo la hibridación de los átomos y considerando la geometría de los orbitales híbridos, represente en perspectiva la proyección de una molécula de etanol (CH_3-CH_2-OH).

Si lo que se desea en representar la orientación de los átomos de una molécula en el espacio tridimensional, considerando la geometría adecuada a la hibridación de cada uno, la forma más convencional es por medio de una **proyección en perspectiva**.

Para ello, se emplean tres tipos de líneas: **continuas** para simbolizar enlaces situados en el mismo plano en que se dibuja (por ejemplo en el plano del papel); líneas **de trazos**, que significan enlaces que se dirigen hacia atrás del papel, alejándose del observador; y **cuñas**, que representan enlaces que se dirigen hacia el observador, y que a medida que se acercan son más gruesas. Para el caso del etanol, como todos los átomos poseen geometría tetraédrica, la representación será:

CAPÍTULO 2
Nomenclatura de Compuestos Orgánicos

Contenidos

Conceptos básicos de nomenclatura de hidrocarburos y funciones orgánicas. Hidrocarburos: alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos. Hidrocarburos halogenados y nitrados. Alcoholes, fenoles, éteres, tioles, sulfuros, aminas, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos. Derivados de ácidos carboxílicos: sales, ésteres, amidas, haluros de acilo, anhídridos, nitrilos.

Problemas

1) Nombrar el siguiente compuesto: CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3

El nombre de un compuesto orgánico está basado en una serie de reglas, diseñadas de manera que el nombre describa la propia estructura, incluyendo la familia a la que pertenece el compuesto, el esqueleto conformado por los átomos de carbono (llamado “cadena principal”), y las ramificaciones que éste pudiera poseer.

Es por eso que en el nombre de cualquier compuesto orgánico pueden reconocerse tres partes:

a) **Raíz:** que indica el esqueleto carbonado (denominado cadena principal).

b) **Terminación** (o sufijo): que indica el tipo de compuesto (la familia funcional a la que pertenece).

c) **Prefijo:** que describe las ramificaciones o grupos que pueda poseer la cadena principal.

En el caso de los hidrocarburos las terminaciones que identifican a cada tipo son las siguientes:

ano para los *alcanos*
eno para los *alquenos*
ino para los *alquinos*

Eso significa que la terminación del nombre del compuesto del problema será “ano” por tratarse de un hidrocarburo saturado.

En cuanto a la raíz, se utilizan una diferente según el número de átomos de carbono que posee la cadena principal:

Num. de carbonos	**raíz**	**Num. de carbonos**	**raíz**
1	Meta	6	Hexa
2	Eta	7	Hepta
3	Propa	8	Octa
4	Buta	9	Nona
5	Penta	10	Deca

En el caso del compuesto planteado para nombrar, al no poseer ramificaciones, solo tendrá raíz y terminación; ya vimos que esta última es ***ano*** y, según el cuadro tendrá la raíz ***hexa*** por tratarse de una cadena de seis carbonos. Por lo tanto, el nombre de dicho compuesto será: **hexano**.

Una consideración importante a tener en cuenta es que algunas formas de nomenclatura más atiguas agregan el prefijo ***n-*** al nombre de la cadena, para señalar que se trata de la cadena lineal, es decir, sin ramificaciones. El compuesto del problema podría llamarse *n*-hexano.

2) Representar la estructura semidesarrollada de los siete primeros alcanos de la tabla del problema anterior.
RESOLVER.

3) Nombrar los siguientes alcanos:

a) $H_3C-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

b) $H_3C-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

En el caso de que existan ramificaciones, como ya se dijo, éstas se describen en el prefijo del nombre. Por eso primero debe identificarse la cadena principal y luego numerar los átomos de carbono de la misma. Para ello debe procederse de la siguiente manera:

a) En el caso de los alcanos, se elige como **cadena principal** a la cadena **más larga**, (que, como vimos, fijará la raíz del nombre).

b) Luego se numera cada uno de los átomos de carbono comenzando por un extremo, eligiendo el extremo que permita atribuir los menores números (o sea más bajos) a los carbonos que llevan las ramificaciones.

Una vez elegida y numerada la cadena principal, deben nombrarse las ramificaciones. Para eso se utilizan las mismas raíces (que indican la cantidad de carbonos que posee cada una, pero en este caso con la terminación ***il***, que identifica las ramificaciones).

Así la ramificación de un solo carbono se llamará metil, la de dos carbonos etil, la de tres propil, etc.

En el caso (a) vemos una cadena saturada de cinco átomos de carbono con una ramificación (que posee un solo carbono). Eso significa que la cadena principal será: pentano.

Para numerar los átomos de esa cadena, según lo visto, debemos comenzar por el extremo de la derecha, porque de esa forma la ramificación estará unida al C-2 de la cadena y tendrá una menor numeración (la otra posibilidad es numerar partiendo del otro extremo de la cadena, pero en ese caso la ramificación estaría en el C-4).

Considerando todo lo anterior, el nombre del compuesto (a) sería: 2-metilpentano.

En el caso (b) puede identificarse fácilmente una cadena principal de 6 átomos de carbono (hexano) con tres ramificaciones de metilo y, la numeración de la misma comienza desde el extremo izquierdo en este caso. Si siguiéramos lo visto en el caso anterior el nombre podría ser 2-metil 2-metil 4-metilhexano, pero sucede que en caso que haya dos o más sustituciones iguales, se utiliza un prefijo multiplicador (di, tri, tetra, etc.) que indica el total de grupos de la misma clase. Como en el ejemplo anterior, aquí debe anotarse la posición en que se encuentra cada una sobre la cadena principal; incluso si las sustituciones están sobre un mismo átomo de carbono los números deben repetirse en el nombre.

El compuesto (b) entonces se nombra correctamente como 2,2,4-trimetilhexano.

4) ¿Cuántos átomos de carbono posee la cadena principal en el siguiente compuesto?

```
                    CH3
                    |
  CH3               CH2         CH3
  |         H       |     H2    |     H2    H
H2C ------- C ----- C --- C --- C --- C --- C ---- CH3
            |       H           H           |
            |                               |
H2C ------- C ----- CH3         H2C ------- CH
  |         H                     |         |
  CH3                             CH3       CH3
```

RESOLVER.

5) ¿Cual de los siguientes compuestos es el único que está nombrado de forma correcta?
a) 4,4-dimetilpentano; b) 3,4-dimetilpentano; c) 1,2-dimetilpentano; d) 2,2-dimetilpentano
RESOLVER.

6) ¿Cuál de los siguientes nombres está escrito correctamente?

a) 5,5-dimetil 4-etil 6-propildecano b) 4-etil 5,5-dimetil 6-propildecano c) 4-etil 6-propil 5,5-dimetildecano

Si una estructura tiene distintas cadenas laterales o sustituyentes, debe tenerse en cuenta el orden alfabético para nombrarlas dentro el prefijo. De esta forma **e**til se nombrará antes que **m**etil, y este antes que **p**ropil, independientemente de la posición en que se encuentre cada una.

Debe tenerse en cuenta que para dicho ordenamiento alfabético siempre se considera la **inicial del nombre completo** del radical, y **no la de los prefijos** que indican multiplicidad.

En función de esas dos reglas, el nombre correcto es el (b): 4-etil 5,5-dimetil 6-propildecano

7) Representar la estructura de los siguientes alcanos: a) 3-etil-2,4-dimetilhexano, b) 5-etil 4-metil 4-propilnonano, c) 3,3,4,4-tetraetilhexano.

RESOLVER

8) Nombrar los siguientes compuestos:

RESOLVER

9) Nombrar los siguientes cicloalcanos:



El mismo tipo de unión que permite que entre los átomos de carbono puedan formar una cadena, también posibilita que puedan unirse los extremos de la misma, dando lugar a una estructura de cadena cíclica.

Los llamados cicloalcanos llevan los nombres de los correspondientes hidrocarburos de cadena abierta, precedidos por el prefijo ***ciclo***. Los ejemplos anteriores, entonces, se llamarán:

a) ciclopropano (sería el ciclo más pequeño posible); b) ciclobutano; c) ciclopentano; d) ciclohexano.

10) Representar los siguientes compuestos cíclicos: a) metilciclohexano, b) cicloheptano, c) ciclooctano, d) etilciclobutano, e) 1,3-dimetilciclopentano, f) 2-ciclopropilpentano
RESOLVER

11) Mencionar cuál será el nombre de las ramificaciones que poseen los siguientes nombres triviales: a) isopropilo, b) isobutilo, d) terbutilo.

El uso de la nomenclatura en la actualidad, suele arrastrar diferentes términos, nombres y prefijos triviales; Por ejemplo, los prefijos sec- (*s*-) y ter- (*t*-), indican que la valencia libre (o enlace covalente con el resto de la cadena) se halla en un carbono secundario o terciario, respectivamente.

También se siguen utilizando otros como *iso*- y *neo*-, que simbolizan cadenas que terminan respectivamente con una o dos ramificaciones de metilo:

Isopropilo $H_3C—CH(—)—CH_3$ corresponde al radical metiletilo

Sec-butilo $H_3C—CH(—)—CH_2—CH_3$ corresponde al radical 1-metilpropilo

Ter-butilo $H_3C—C(CH_3)(—)—CH_3$ corresponde al radical dimetiletilo

12) Representar los siguientes compuestos: a) 3-isopropilhexano, b) terbutilcicloheptano, c) 3,5-diisopropilnonano.
RESOLVER

13) Representar los siguientes compuestos: a) 1-clorobutano, b) 2-clorobutano, c) 1,2-dibromopentano, d) 3-nitrohexano.

Para nombrar hidrocarburos que contienen halógenos (-F, -Cl, -Br ó -I) o grupos nitro ($-NO_2$) reemplazando uno o varios átomos de hidrógeno, se emplea la **nomenclatura sustitutiva.** En la misma se consideran sustituyentes del esqueleto carbonado, al igual que los sustituyentes alquilo, nombrándose como prefijos: ***fluoro-***, ***cloro-***, ***bromo***, ***iodo***- o ***nitro***-. El resto de las reglas vistas en cuanto al nombre de las cadenas principales y ramificaciones carbonadas sigue siendo válido.

Por lo tanto, las estructuras de los ejemplos planteados serán las siguientes:

a) 1-clorobutano: $Cl—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

b) 2-clorobutano: $CH_3—CH(Cl)—CH_2—CH_3$

c) 1,2-dibromopentano: $Br—CH_2—CH(Br)—CH_2—CH_2—CH_3$

d) 3-nitrohexano: $H_3C—CH_2—CH(NO_2)—CH_2—CH_2—CH_3$

14) Representar los siguientes compuestos: a) 1,1-dicloroetano, b) 1,2-dicloroetano, c) 1-bromo 3-cloroheptano, d) 1,4-dinitrociclohexano, e) 3-cloro 2,5-dimetilnonano, f) 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano.
RESOLVER

15) ¿Qué nombre le corresponde según la nomenclatura sustitutiva a los compuestos que se llaman: a) bromuro de metilo, b) cloruro de butilo, c) cloruro de isopropilo, d) cloruro de propilo?

Nótese que aquí el nombre del radical tiene la termilación **ilo**. Esto es debido a que el radical completo se utiliza como sufijo. En los casos que hemos visto anteriormente se lo utilizaba de prefijo y su terminación era **il**.

En el caso de los hidrocarburos halogenados, también se utiliza otro sistema de nomenclatura, más antiguo, pero también permitido por IUPAC, conocido como **nomenclatura radicofuncional**. En la misma, se nombra el halógeno como haluro y la cadena carbonada como radical, en el primer ejemplo: ***bromuro*** *de* ***metilo***, el átomo de bromo está unido a un radical metilo. En estos compuestos el carbono 1 de la cadena será siempre aquel al que se encuentra unido el halógeno.

Teniendo eso en consideración, los compuestos tendrán dos nombres, uno en base a cada tipo de nomenclatura:

a) bromuro de metilo corresponde al bromometano.

b) cloruro de butilo corresponde al 1-clorobutano.

c) cloruro de isopropilo corresponde al 2-cloropropano.

d) cloruro de propilo corresponde al 1-cloropropano.

16) Nombrar el siguiente compuesto:

```
                  CH3
                  |
                  CH2
                  |
                  CH2
                  |
H3C — CH2 — CH — CH — CH — CH3
                     |    |
                    CH3   Cl
```

RESOLVER

17) Representar la fórmula semidesarrollada de los siguientes alquenos y alquinos: a) 1-buteno, b) 2-buteno, c) 2-pentino, d) ciclohexeno, e) etileno, f) acetileno.

Los hidrocarburos llamados alquenos (son aquellos que poseen al menos un enlace doble, y que también se conocen como hidrocarburos etilénicos u olefinas), se nombran reemplazando la terminación -ano del correspondiente hidrocarburo alcano, por la terminación -***eno***. Es importante también considerar que el doble enlace puede darse entre cualquier par de átomos de carbono vecino, por lo que es imprescindible indicar en el nombre la posición del enlace doble.

En el caso de existir instauraciones (enlaces dobles, en este caso), la cadena principal será la más larga que contenga el doble enlace, y su numeración se realizará de manera de dar los menores números posibles a los dobles enlaces.

En el caso de los alquinos (es decir que poseen enlaces triples entre carbonos), se los nombra reemplazando la terminación -ano del alcano con la misma cantidad de carbonos en la cadena principal por la terminación -***ino***. En este caso también la cadena principal debe incluir el/los enlaces triples y se numera dando el menor número posible a los mismos.

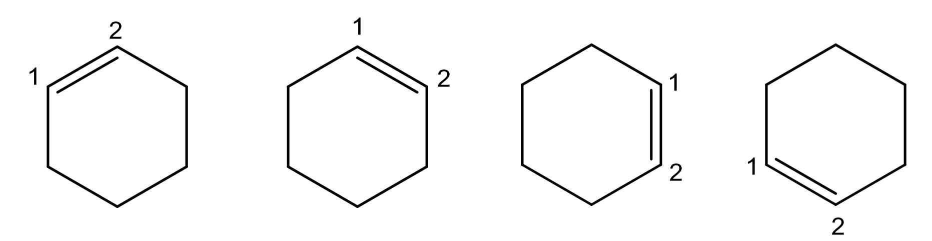
Con esos criterios, podemos decir que el 1-buteno es un hidrocarburo con un doble enlace entre los carbonos 1 y 2, mientras que el 2-buteno tendrá la misma longitud de cadena pero con el enlace doble entre los carbonos 2 y 3. El 2-pentino involucra una cadena más larga (5 carbonos) y posee una unión triple entre el carbono 2 y el 3.

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ — 1-buteno

$H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$ — 2-buteno

$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ — 2-pentino

En el caso de los ciclos, al no poseer un extremo libre, es posible comenzar a numerar a partir de cualquier carbono. Por lo tanto, al tener que darle la menor numeración posible a los carbonos que forman el enlace doble, éstos serán los carbonos 1 y 2 (de hecho, si solo existe un enlace doble o triple en un ciclo, no es necesario indicar su numeración pues se asume que serán siempre los carbonos 1 y 2).



En todos los casos se trata del ciclohexeno

Como ya se vio en otros ejemplos, también siguen utilizándose algunos nombres triviales más antiguos para algunos compuestos de gran uso. En el caso de los alquenos, el ejemplo más común es el eteno, que además de ese nombre mantiene el trivial de "*etileno*". Entre los alquinos el caso más usual es el etino, que suele llamarse con el nombre trivial "*acetileno*".

$H_2C{=}CH_2$ eteno o etileno

$HC{\equiv}CH$ etino o acetileno

18) Nombrar los siguientes compuestos insaturados:

a) CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3 b) CH_3-C C-CH_3 c)

$$\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\
| \qquad\qquad\qquad \\
CH \qquad\qquad\quad \\
\| \qquad\qquad\qquad \\
CH_2 \qquad\qquad\quad
\end{array}$$

RESOLVER

19) ¿Cuál de los siguientes alquenos está nombrado correctamente? a) 1-metil-3-hexeno, b) 5-metil 3-hexeno, c) 2-metil-3-hexeno.

Tanto en el caso de los alquenos, como en el de los alquinos, ya se mencionó que la prioridad a la hora de numerar los átomos de carbono de una cadena la tienen aquellos que poseen la instauración. Pero existen situaciones en las cuales es indistinto comenzar a numerar por cualquiera de los dos extremos, como es el caso del 3-hexeno. En esos casos de igualdad de posibilidades, es cuando debemos prestar atención a la menor numeración de las ramificaciones.

Representemos los tres ejemplos presentados:

a)

$$\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
H_2C-CH_2-\underset{H}{C}{=}\underset{H}{C}-CH_2-CH_3
\end{array}$$

Si vemos la representación con detalle, podemos ver que la cadena más larga que contiene el doble enlace no es de seis átomos, sino de siete, por lo tanto, no se trata de un “hexeno”, sino de un “hepteno”. En ese caso, la numeración deberá comenzar por el carbono de la derecha, pues de esa manera el doble enlace comenzará en el carbono 3 (si se comenzara por el otro extremo estaría en el 4). Por lo tanto, el nombre correcto de esa molécula será 3-hepteno.

b)

```
                             CH3
                              |
H3C——CH2——C==C——CH——CH3
                H    H
```

En este caso sí se trata de una cadena principal de 3-hexeno, pero a la hora de numerar, no se puede comenzar por el extremo izquierdo, pues la numeración del carbono unido metilo sería 5, mientras que si comenzamos por la derecha el grupo estaría uno en el carbono 2. Por lo tanto, el nombre correcto sería 2-metil 3-hexeno.

c)

```
        CH3
         |
H3C——CH——C==C——CH2——CH3
          H    H
```

Como la posición del enlace doble es equivalente si contamos desde cualquiera de los extremos de la cadena, en este caso debemos comenzar a numerar por el carbono de la izquierda, de modo de darle menor numeración al carbono unido al grupo metilo. Por lo tanto, éste sería el nombre correcto.

20) Nombrar los siguientes compuestos:

a) CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3 b) CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3

c) HC C-CH_2-C C-CH_2-CH_2-C CH d)

Si en una cadena existe más de un doble o triple enlace, la misma debe nombrarse indicando la multiplicidad con un prefijo. De esta manera las terminaciones se nombran: ***-dieno***, ***-trieno***, ***-diino***, ***-triino***, etc.

Considerando esa situación los compuestos se nombrarían: a) 2,4-hexadieno, b) 2,5-octadieno, c) 1,4,8-nonatriino, d) 1,3-ciclohexadieno.

21) Nombrar el siguiente compuesto:

```
                        CH3
                         |
H2C==CH——CH==C
                         |
                        CH2——CH3
```

RESOLVER

22) ¿Cuál de los siguientes alquinos no puede formularse? a) 1-hexino, b) 2-hexino, c) 3-hexino, d) 1,2-hexadiino, e) 1,4-hexadiino.
RESOLVER

23) ¿Cómo se llaman los siguientes compuestos?

a) $H_2C{=}CH{-}CH(CH{=}CH_2){-}CH{=}CH{-}CH_3$

b) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

En este caso (a) seguimos el mismo criterio para la elección de la cadena principal (de seis carbonos con dos enlaces dobles) y su numeración (comenzando por el carbono de la izquierda). Pero también aparece un nuevo problema: nombrar una ramificación que también posee un enlace múltiple.

Para nombrarlo seguimos el mismo criterio visto para las ramificaciones: en la terminación del grupo reemplazamos la ***o*** final por ***ilo***. De este modo el grupo se llamará etenilo, aunque también suele usarse su nombre trivial “vinilo”.

$CH_2{=}CH{-}$ radical etenilo o vinilo

Teniendo en cuenta esas consideraciones el compuesto (a) podrá llamarse: 3-etenil 1,4-hexadieno ó 3-vinil 1,4-hexadieno.

El caso b presenta una ramificación insaturada de tres átomos carbono de longitud. En este caso y cualquiera más extenso, es necesario indicar la posición del enlace doble. Para eso debemos considerar que cuando se numera una ramificación, el carbono número 1 será siempre aquel que está unido a la cadena principal. Entonces, en el caso (b) la ramificación de tres carbonos que está unida al carbono 4 de la cadena principal deberá llamarse 2-propenilo, aunque también sigue usándose el nombre trivial “alilo”.

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$ radical 2-propenilo o “alilo”

Por lo tanto, el compuesto se llamará 4-(2-propenil) 1,5-octadieno ó 4-alil 1,5-octadieno

24) Representar los siguientes compuestos: a) 3-propil-4-(vinil)-1,3,5-hexatrieno, b) 1,2-dimetil 3-(2-propenil) 1,4-ciclohexadieno
RESOLVER

25) Nombrar los siguientes compuestos:

a) $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ b) $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH_3$

c) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ d) $H_3C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$

Cuando se presentan uniones dobles y triples simultáneamente en una cadena, se debe indicar con las terminaciones ***eno* e *ino* a la vez**, siempre indicando la posición de los enlaces múltiples. En los tres casos a, b y c el nombre será **x**-penten **y**-ino, pero para definir la numeración se asignan los números más bajos posibles a los enlaces múltiples, independientemente de si se trata de enlaces dobles o triples.

Por lo tanto, el compuesto (a) será el 1-penten 3-ino, mientras que el (b) se llama 3-penten 1-ino.

Solo en la situación en la que los enlaces dobles y los triples tengan igual posibilidad de numeración, como es el ejemplo del compuesto (c), la prioridad para el menor número se le asigna al doble enlace.

Entonces (c) se llamará 1-penten 4-ino.

Teniendo en cuenta que la repitencia de los enlaces dobles y triples debe indicarse siempre con el prefijo de multiplicidad *di, tri, tetra,* etc., el hidrocarburo (d) se llamará: 3,5-heptadien 1-ino.

26) Nombrar los siguientes compuestos:

a) $H_3C{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$

b) $H_2C{=}CH{-}C(CH_3)(CH{=}CH_2){-}CH{=}CH{-}CH_3$

c) $H_3C{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$

d)

HC C-CH=CH-CH_2-CH=CH_2

e)

HC C-CH=CH-CH=CH_2

RESOLVER

27) Representar los siguientes compuestos: a) benceno, b) metilbenceno, c) etilbenceno, d) 1-etil 2-metilbenceno, e) 1,2-dipropilbenceno, f) *o*-diclorobenceno, g) *m*-diclorobenceno, h) *p*-diclorobenceno.

El nombre ***benceno*** se utiliza para el hidrocarburo de fórmula C_6H_6, cuya molécula se representa en forma abreviada de la siguiente manera:

=

a) benceno

Dada la importancia de este hidrocarburo y de sus derivados, se los considera un grupo aparte, denominado *hidrocarburos aromáticos*.

De la misma manera que en los demás hidrocarburos, los sustituyentes que puedan existir reemplazando los átomos de hidrógeno de un anillo bencénico se nombran como prefijos anteponiéndolos a la palabra benceno.

CH_3 CH_2CH_3

b) metilbenceno (nombre trivial: “tolueno”) c) etilbenceno

Cuando hay solamente dos sustituyentes en un anillo de benceno, la posición de los mismos puede indicarse numerando los átomos de carbono del anillo (de la misma forma que en los hidrocarburos cíclicos), o utilizando prefijos que específicamente indican las posiciones de los dos sustituyentes: ***orto-*** (*o*-, indica posiciones 1 y 2), ***meta-*** (*m*-, posiciones 1 y 3), o ***para-*** (*p*-, posiciones 1 y 4).

De esta forma, los ejemplos (d) a (h) serán:

CH_3 CH_2CH_3 $CH_2CH_2CH_3$ $CH_2CH_2CH_3$

d) 1-etil 2-metilbenceno e) 1,2-dipropilbenceno u *o*-dipropilbenceno

En el ejemplo (d) debe considerarse que cuando hay únicamente dos sustituyentes, la menor numeración se asigna a los carbonos unidos al grupo que se nombra primero según el orden alfabético. Por ello se asigna el número 1 al carbono unido al grupo etilo.

Cl Cl Cl Cl Cl Cl

f) *o*-diclorobenceno ó 1,2-diclorobenceno

g) *m*-diclorobenceno ó 1,3-diclorobenceno

h) *p*-diclorobenceno ó 1,4-diclorobenceno

28) Representar los siguientes compuestos: a) 1-metil 2-nitrobenceno, b) *p*-dinitrobenceno, c) 3-clorotolueno, d) m-dipropilbenceno, e) 1,2-difluorobenceno.
RESOLVER.

29) Nombrar los siguientes hidrocarburos aromáticos:

a) CH_2CH_3, CH_2CH_3, CH_2CH_3

b) Br, Br, Br

c) CH_3, H_3C, CH_3

Si existen tres o más sustituyentes, debe procurarse que a los átomos de carbono del anillo que tienen sustituyentes se le asigne el conjunto de números más bajo.

En los dos primeros casos (a) y (b), hay una sola posibilidad de numeración, por lo que se llamarán:

a) 1,2,3-trietilbenceno b) 1,3,5-tribromobenceno

En cuanto al ejemplo (c), existen varias posibilidades de numeración, comenzando por cualquiera de los tres átomos sustituídos y moviéndose en ambos sentidos:

Posibilidades de numeración:

1 3 4	1 4 5	1 2 5
1 2 4	1 3 6	1 4 6

Al compararse las distintas posibilidades, las primeras cifras serán todas iguales, es decir 1 en todos los casos (siempre alguno de esos carbonos sustituidos será el 1), por lo esa posición que no permiten decidir. Entonces se procede a estudiar las segundas cifras (en el ejemplo no son iguales: 2, 3 y 4), y se selecciona el número menor. Aún así quedan dos posibilidades, entre las que debe elegirse la correcta, para esto pasa a considerarse la tercera serie de cifras, donde el menor número (4) define al conjunto de números más bajos (1, 2, 4).

Por lo tanto, el nombre del compuesto (c) será el 1,2,4-trimetilbenceno.

30) Representar los siguientes hidrocarburos aromáticos: a) 2-etil-1-metil-4-propilbenceno, b) 4-etil 1-metil 2-propilbenceno, c) 1,3,5-trietenilbenceno, d) 3-propil-4-(vinil) tolueno, e) 4-dimetiletil-2,5-dimetiltolueno.
RESOLVER.

31) Representar los siguientes compuestos: a) naftaleno, b) antraceno, c) fenantreno, d) 1,2-dimetilnaftaleno, e) 2-etil 1-metilnaftaleno, f) 2,7-dinitroantraceno.

Aquellos hidrocarburos que tienen en común dos átomos de carbono vecinos entre sí, y también el enlace entre éstos, se llaman *núcleos fusionados* o *condensados*. Los hidrocarburos aromáticos más simples de esta clase (con sus correspondientes sistemas de numeración) son:

a) naftaleno b) antraceno c) fenantreno

En el naftaleno y en el antraceno, las posiciones 1, 4, 5 y 8 (llamadas “ ”) son equivalentes; y también las 2, 3, 6 y 7 (llamadas “β”); En el caso del antraceno también son equivalentes las 9 y 10. Para el fenantreno son equivalentes 1 y 8, 2 y 7, 3 y 6, 4 y 5, 9 y10.

El hecho de que sean equivalentes significa que cualquiera de ellas, por ejemplo, las numeradas como 1, 4, 5 y 8 en el naftaleno, podrá ser numerada con el 1 en caso de que tenga alguna de ellas un sustituyente y, por ende, tendrá menor numeración. El hecho de que 2,3,6 y 7 sean equivalentes entre sí también significa que ninguna de ellas podrá numerarse con el número 1, pues no son carbonos con entornos equivalentes a éste.

Para el cado (d) tenemos 4 posibilidades de representación, pero al ser equivalentes las posiciones mencionadas, las cuatro posibilidades representan el mismo compuesto:

d) 1,2-dimetilnaftaleno

CH_3 CH_2CH_3 O_2N NO_2

e) 2-etil 1-metilnaftaleno f) 2,7-dinitroantraceno

32) Nombrar los siguientes compuestos:

a) b) c)

Cl Cl CH_3 CH_3 CH_3 NO_2 CH_3 CH_2CH_3

RESOLVER.

33) ¿Cuál de los siguientes dos nombres es más adecuado?: 1,2-diciclohexiletano ó 2-ciclohexiletilciclohexano?

En los casos en que existan hidrocarburos que contienen ciclos y cadena acíclicas, el nombre se determina *tomando como sistema principal a la porción más sustituida (sea el ciclo o la cadena)*; no necesariamente a la porción más grande. Se trata de obtener el *nombre más sencillo*, o más apropiado químicamente.

De los dos nombres propuestos, más allá de que ambos permiten reconstruir la estructura de la molécula, el primero: 1,2-diciclohexiletano es el más sencillo de nombrar, visto que se eligió como cadena principal la del etano, que está más sustituida que si se toma el ciclohexano.

34) Nombrar los siguientes compuestos:

a) b) c)

CH_3 CH_2CH_3 H_3C CH_3 H CH_3 H_3C CH_3 CH_3

RESOLVER.

35) Nombrar los siguientes compuestos aromáticos:

a) b) c)

Cuando debemos nombrar un anillo de benceno como sustituyente se utiliza el nombre ***fenilo*** para nombrarlo como radical o ramificación.

De esta forma el compuesto (a) será trifenilmetano, (b) será 1,4-difenil 1-buteno y (c) recibe el nombre trivial "bifenilo".

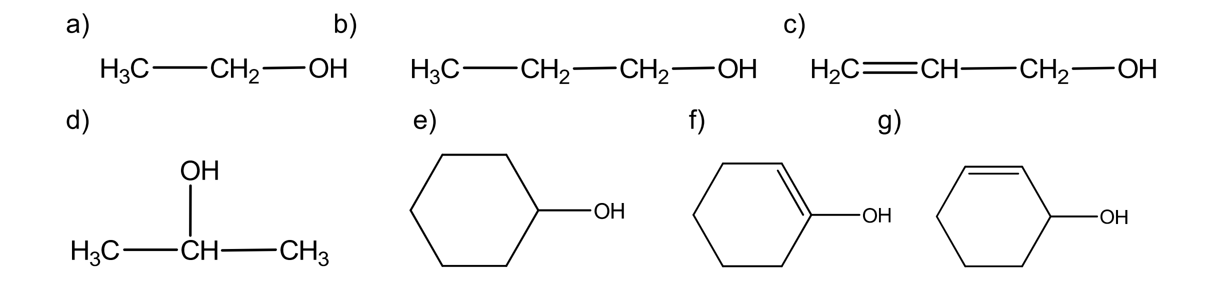
36) Nombrar los siguientes hidrocarburos de acuerdo a las reglas IUPAC:

a) b) c)

d)

RESOLVER.

37) Nombrar los siguientes compuestos:



h) OH

i) OH

j) OH

Las sustancias que contienen el grupo funcional -OH (hidroxilo) se llaman **alcoholes** y, en caso de estar unidos a un anillo aromático de benceno, se los conoce como **fenoles**. Se nombran sustituyendo la -o final del nombre del hidrocarburo de igual esqueleto, por ***–ol***. Esta forma actual de nomenclatura se conoce como nomenclatura de sustitución.

Siguiendo esta regla, el compuesto (a) se llamará etanol, debido a que deriva del etano y reemplazando la o- final por ol.

En los casos en que las cadenas carbonadas posean más de dos átomos de carbono, será necesario indicar el número del átomo de carbono unido al –OH. En las cadenas abiertas se numerará comenzando por uno de los extremos de manera de darle la menor numeración posible a los átomos que contengan la función.

Considerando todo lo visto, el compuesto (b) será 1-propanol, el (c) se llamartá 2-propen-1-ol. En este último caso es necesario indicar tanto la posición del doble enlace (antes del nombre de la cadena principal), como el de la función alcohol (antes de la terminación “ol”).

El compuesto (d) se deberá nombrar como 2-propanol.

En el caso de compuestos cíclicos con un solo grupo –OH, al no poseer extremos, se asigna el número 1 al carbono unido a dicho grupo, por lo que no será necesario indicarlo. El compuesto (e) se llamará ciclohexanol, el (f) 1-ciclohexenol y el (g) 2-ciclohexenol.

En caso de un anillo aromático de benceno, el nombre que se le otorga a dicho compuesto, el (h) es “fenol”. De igual forma sucede con los fenoles derivados del naftaleno, donde debe considerarse que la numeración era fija en ciertas posiciones. En consecuencia, el compuesto (i) será el 1-naftol o -naftol, y el (j) es el 2-naftol o β-naftol.

Resulta importante aclarar que también existe, y continúa usándose, otra forma más antigua de nombrar a los alcoholes (la nomenclatura radicofuncional), en la que se cita primero la función con la palabra “alcohol” y luego el radical, terminándolo en “ílico”.

En base a este sistema, los compuestos se llamarán: a) alcohol etílico, b) alcohol propílico, c) alcohol 2-propenílico, d) alcohol isopropílico o alcohol metiletílico, e) alcohol ciclohexílico, f) alcohol 1-ciclohexenílico, g) alcohol 2-ciclohexenílico, h) alcohol fenílico, i) alcohol -naftílico, j) alcohol β-naftílico.

38) Nombrar los siguientes alcoholes:

a) CH_2CH_3 / $H_3C—C—CH_2—CH(OH)—CH_3$ / CH_3

b) $H_2C{=}C(CH_3)—CH(OH)—CH_2CH_2CH_2CH_3$

c) H_3C OH

d) e) f) g)

RESOLVER

39) ¿Cómo se nombraría un compuesto si se reemplaza el oxígeno de la función alcohol por un átomo de azufre?

Cuando es el grupo **-**SH (llamado ***mercapto***) el que reemplaza un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo, se tiene una nueva familia de compuestos llamados **tioles**. Para nombrarlos se agrega el sufijo ***-tiol*** al nombre del hidrocarburo de igual cadena, indicando la posición y dando prioridad de numeración de la misma forma que para los alcoholes.

Por ejemplo: CH_3-SH metanotiol CH_3CH_2-SH etanotiol

CH_2=CH-CH_2-SH 2-propeno 1-tiol

40) Nombrar los siguientes alcoholes:

a) b) c) d)

Cuando una cadena posee más de un grupo –OH, el nombre debe señalarlo indicadno la posición de todos los grupos, y además indicando la multiplicidad con los prefijos di, tri, tetra, etc. antes de la terminación ol.

De esta forma el compuesto (a) será el 1,2-etanodiol, (b) 1,2-butanodiol, (c) 1,2,3-propanotriol (también llamado “glicerol”), (d) 1,2,4-ciclohexanotriol.

41) Representar los siguientes compuestos: a) 1-propanotiol, b) 2-propanotiol, c) 1,3-ciclopentanodiol, d) 1,2,2-butanotriol, e) 1,2,5-pentanotriol, f) ciclobutanotiol.

RESOLVER.

42) Nombrar los siguientes compuestos: a) CH_3-O-CH_3 , b) CH_3-CH_2-O-CH_3 ,
c) CH_3-CH_2-S-CH_3 , d) CH_3-CH_2-S-CH_2CH_3.

Cuando el átomo de H del hidroxilo del alcohol es reemplazado por una cadena alquílica o arílica (fenilo), se tiene un grupo de compuestos, de estructura R-O-R’, llamados **éteres**. Pueden nombrarse utilizando nomenclatura sustitutiva o radicofuncional.

En el primer caso se nombra la cadena más importante (la más larga si son saturadas, o la más insaturada en caso de enlaces dobles o triples) con el nombre del hidrocarburo correspondiente, mientras que el grupo de menor relevancia se nombra a modo de prefijo como radical ***alcoxi***; por ej. CH_3-O- (metiloxi ó metoxi), CH_3CH_2-O- (etiloxi o etoxi).

a) CH_3-O-CH_3 — Metiloximetano o metoximetano

b) CH_3-CH_2-O-CH_3 — Metiloxietano o metoxietano

En caso de que posean azufre en lugar de oxígeno, los compuestos se llamas tioéter o sulfuros, y utilizan el mismo sistema sustitutivo, solo que en este caso el grupo oxigenado usado como prefijo se denomina ***alquiltio***. Por ej. los grupos CH_3-S- (metiltio), CH_3CH_2-O- (etiltio).

c) CH_3CH_2-S-CH_3 — Metiltioetano

d) CH_3-CH_2-O-CH_2CH_3 — Etiltioetano

El otro tipo de nomenclatura, la radicofuncional, utiliza la terminación éter (en el caso de los compuestos oxigenados) o tioéter (en el caso de los sulfurados), mientras que los dos grupos unidos a dichos átomos se nombran como radicales alquilo o arilo según el orden alfabético. En los casos en que ambos grupos sean iguales, se lo indica con el prefijo de multiplicidad *di*.

Considerando dicha nomenclatura, los compuestos se llamarán: a) dimetil éter, b) etil metil éter, c) etil metil tioéter, d) dietil tioéter.

43) Nombrar las siguientes aminas:

a) $H_3C—CH_2—CH_2—NH_2$

b) $H_3C—CH(CH_3)—CH_2—NH_2$

c) $H_3C—CH_2—CH_2—NH—CH_3$

d) $H_3C—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$

e) $H_3C—CH_2—NH—CH_2—CH_3$

f) $CH_3—N(CH_3)_2$

g) $C_6H_5—NH_2$

h) CH_3 y NH_2 sobre anillo bencénico (posiciones adyacentes)

i) $C_6H_5—NH—CH_3$

Las aminas se nombrar utilizando la terminación “amina”, pero nombrando la cadena unida al nitrógeno como si fuera un radical, siendo el carbono número 1 el que se encuentra unido al

átomo de nitrógeno. De esta manera el compuesto (a) se llamará propilamina, mientras que el (b) será la 2-metilpropilamina.

Cuando los radicales son diferentes (en las aminas secundarias y terciarias) se considera al más relevante como cadena principal (la más larga si es saturada o la que contenga las instauraciones si no lo es), y a los más pequeños como sustituyentes. En estos casos el átomo de nitrógeno se encuentra sustituido por más de una cadena o ciclo, por lo que la/las otras cadenas se nombran como ramificaciones, indicando con la letra N que están unidos al átomo de nitrógeno. Entonces el compuesto (c) será la N-metilpropilamina, y el (d) N,N-dimetilpropilamina.

En los casos en que no exista una cadena más importante (son todas equivalentes), se nombran todas como radicales indicando la multiplicidad con el prefijo *bi* o *tri*, con la terminación amina. Así pues, el compuesto (e) será dietilamina y el (f) trimetilamina.

Cuando la cadena unida al grupo amino es un anillo aromático de benceno, el nombre según las reglas vistas será fenilamina, aunque también puede usarse su nombre trivial “anilina”. Siguiendo estas consideraciones, los compuestos restantes se podrán llamar:

g) fenilamina o anilina.

h) 2-metilfenilamina o 2-metilanilina.

i) N-metilfenilamina o N-metilanilina.

44) Representar los siguientes compuestos: a) metilamina, b) difenilamina, c) N-etil N-metil 2-metilpropilamina, d) trifenilamina, e) N,N-dietilanilina.
RESOLVER

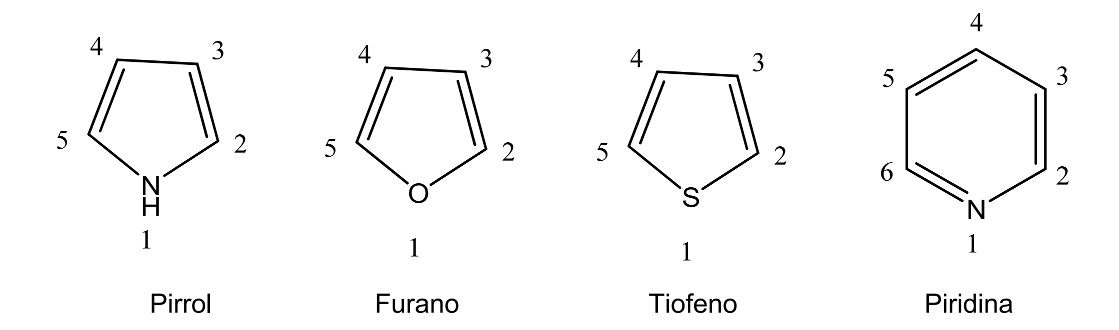
45) Nombrar los siguientes compuestos:

a) O, NO_2

b) H_3C, N H

c) Cl, N

Los compuestos cíclicos que, además de carbono e hidrógeno, poseen al menos un átomo de otro elemento (denominado heteroátomo) formando parte del anillo se denominan compuestos heterocíclicos o heterociclos. Los más comunes son los heterociclos con anillos de 5 o 6 átomos y donde uno o más átomos de carbono están sustituídos por átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Existen algunas estructuras heterocíclicas sencillas cuyo nombre está predefinido:



Como puede observarse, en todos los casos el átomo número 1 del ciclo está dado por el heteroátomo.

Usando dicho criterio los compuestos del problema se llamarán:

a) 2-nitrofurano; b) 3-metilpirrol; c) 4-cloropiridina.

46) Representar los siguientes compuestos: a) 2,4-dimetiltiofeno; b) 3,5-dinitropiridina; c) 2-bromofurano; d) N-metilpirrol.

RESOLVER

47) Nombrar los siguientes compuestos:

a) H_3C—C(=O)H

b) H_3C—H_2C—H_2C—C(=O)H

c) H_3C—HC(CH_3)—HC(Br)—C(=O)H

d) (ciclopentano)—CHO

e) H_3C—C(=O)—CH_3

f) H_3C—H_2C—C(=O)—CH_3

g) H_3C—HC(NO_2)—C(=O)—CH_3

h) Br, O (ciclohexano)

Las funciones que contienen el grupo carbonilo (C=O) en su estructura, se nombran de manera diferente, según se trate de aldehídos o de cetonas.

Los aldehídos son aquellos en los que el grupo carbonilo se encuentra en el extremo de una cadena, por lo que el carbono estará unido a un átomo de hidrógeno (-CH=O ó –CHO, llamado grupo "formilo"). Se nombran, similarmente a los alcoholes, haciendo terminar en -***al*** el nombre del hidrocarburo de igual esqueleto carbonado. Para numerar la cadena principal se deberá dar la menor numeración posible a la función aldehído, por lo que el carbono de su función, al encontrarse siempre en un extremo, será el número 1.

De esta forma el compuesto (a) se llamará etanal (aunque también posee el nombre trivial "acetaldehído"), el (b) butanal, y el (c) 2-bromo 3-metilbutanal.

Los aldehídos que tienen el grupo formilo directamente unido a un ciclo se nombran añadiendo el sufijo “carbaldehído” al nombre del hidrocarburo del que deriva el anillo. Siguiendo esta regla, el aldehído (d) será ciclopentanocarbaldehído.

En el caso de las cetonas, el carbono del grupo carbonilo se encuentra unido a otros dos átomos de carbono, por lo que nunca se hallarán en los extremos de una cadena abierta. Se las puede nombrar de dos maneras:

i) Utilizando nomenclatura sustitutiva: el nombre *del hidrocarburo* de igual esqueleto carbonado se hace finalizar en ***-ona***, indicando con un número la posición del carbonilo en la cadena principal.

ii) Según la nomenclatura radicofuncional: se citan los nombres *de los dos radicales* unidos al carbonilo, y luego la palabra *cetona* (como palabras separadas).

Entonces, los compuestos restantes serán: (e) propanona ó dimetilcetona, (f) butanona ó etil metil cetona, (g) 3-nitrobutanona ó metil 1-nitroetil cetona y (h) 3-bromociclohexanona.

48) Existe un compuesto presente en el vinagre llamado “ácido acético” (que posee dos átomos de carbono), y otro presente en las bolsas traseras de las hormigas (mecanismo de defensa), llamado “ácido fórmico” (que posee un solo carbono), que comparten el mismo grupo funcional en el existen unidos a un carbono primario, un grupo hidroxilo y un átomo de oxígeno (vinculado al C por un enlace doble). Represente dicho grupo y nombre dichos compuestos según la nomenclatura sustitutiva. Indique qué sucede cuando en una misma molécula existen dos grupos de ácido carboxílico.

El grupo recibe el nombre de grupo carboxilo y, al presentar un carácter ácido, los compuestos que lo contienen reciben el nombre de **ácidos carboxílicos**.

Para su nomenclatura se usa el sufijo ***-oico*** en vez de la ***-o*** final del nombre del hidrocarburo de igual esqueleto si éste es acíclico; y si es cíclico se utiliza el sufijo ***-carboxílico***. El nombre completo debe estar precedido por la palabra ***ácido*** en ambos casos.

En los casos de los ácidos acético y fórmico, los nombres correspondientes serán:

ácido metanoico
“ácido fórmico”

ácido etanoico
“ácido acético”

En el caso de existir dos grupos ácido carboxílico en una misma cadena lineal, ambos se encontrarán en los extremos de la misma. La forma de indicarlo en la nomenclatura es anteponiendo el prefijo *di* a la terminación *oico*. Por ejemplo, el ácido que posee dos funciones carboxílicas en una cadena de cinco carbonos deberá llamarse ácido pentanodioico.

49) Representar los siguientes compuestos: a) ácido butanoico (nombre trivial: “ácido butírico”), b) ácido 4-metilhexanoico, c) ácido benceno carboxílico (nombre trivial: “ácido benzoico”), d) ácido 4-pentenoico, e) ácido butanodioico, f) ácido 3,3-diclorociclohexanocarboxílico, g) ácido 4-metilciclohexanocarboxílico.
RESOLVER.

50) Nombrar las siguientes sales de ácidos carboxílicos:

a) $H_3C-C(=O)O^{-}\,{}^{+}Na$ b) $C_6H_5-COO^{-}\,{}^{+}K$

Las sales de los ácidos orgánicos se nombran de manera similar que las de los ácidos inorgánicos, reemplazando la terminación *-ico* del ácido por ***-ato***. De esta manera, la terminación *-oico* o *-carboxílico* en el nombre de los ácidos se reemplazará por ***–oato*** o ***-carboxilato*** para el caso de sus sales respectivas.

De este modo la sal (a) se llamará etanoato de sodio (o acetato de sodio, si consideramos que el ácido etanoico también puede llamarse ácido acético) y la sal (b) será bencenocarboxilato de potasio (o benzoato de potasio, pues el ácido del que deriva también puede llamarse benzoico, como se vio anteriormente)

51) Representar las siguientes sales: a) butanoato de potasio, b) 3-metilpentanoato de sodio, c) ciclopentanocarboxilato de amonio.
RESOLVER.

52) Los ésteres son compuestos derivados de ácidos carboxílicos, en los que el hidrógeno ácido está reemplazado por otra cadena carbonada. Nombrar el siguiente ejemplo:

$H_3C-C(=O)OCH_3$

Para nombrar a los ésteres, se cambia el sufijo *-oico* o -carboxílico del nombre del ácido relacionado, por ***–oato de***… o -***carboxilato de***..., donde en vez de los puntos suspensivos se escribe el nombre del radical unido covalentemente al oxígeno.

El compuesto formulado se llamará etanoato de metilo o acetato de metilo.

53) Nombrar los siguientes compuestos:

a) b)

RESOLVER.

54) Las amidas son aquellos compuestos que poseen un grupo denominado **carboxamido**, similar al ácido carboxílico, pero reemplazando el grupo -OH por $–NH_2$. ¿Cómo se nombrarán las amidas derivadas de los ácidos metanoico, etanoico y propanoico? ¿y la de los ácidos benzoico y ciclohexanocarboxílico?

Los nombres de las amidas acíclicas se obtienen reemplazando la terminación **-o** del nombre sistemático del alcano por el sufijo ***-amida***, o bien reemplazando la terminación *-oico* o *-ico* del ácido correspondiente del que derivan por la terminación *-amida*. En caso que el grupo funcional esté directamente unido a un ciclo o anillo se utiliza el sufijo ***-carboxamida***.

Siguiendo esa regla los ácidos alifáticos serán:

a) b) c)

metanamida (o formamida)

etanamida (o acetamida)

propanamida

Y para el caso de las amidas con cadenas carbonadas cíclicas:

bencenocarboxamida (benzamida)

ciclohexanocarboxamida

55) Representar las siguientes amidas: a) 2-metilpropanamida, b) 2-metilciclopentanocarboxamida, c) 2,4-diclorobenzamida, d) N-metiletanamida.

RESOLVER

56) Representar las estructuras generales de las funciones “haluro de acilo” y “anhídrido” y nombre los ejemplos de c/u derivados del ácido etanoico.

Los haluros de acilo se consideran derivados de la sustitución del hidroxilo (OH) de un ácido carboxílico por un átomo de halógeno. Los haluros de acilo se nombran cambiando en el nombre del ácido el sufijo *-oico* por ***-oílo***, y anteponiendo ***haluro de*** para especificar de que halógeno se trata. Si el ácido del que proviene posee una cadena cíclica (su nombre termina en *-carboxílico*) el sufijo correspondiente para el haluro es ***-carbonilo***.

Tenemos entonces cuatro casos de haluros derivados del ácido etanoico (es decir, haluros de etanoílo).

fluoruro de etanoílo | cloruro de etanoílo | bromuro de etanoílo | ioduro de etanoílo

El caso de los anhídridos es un poco diferente, pues sus estructuras provienen de la pérdida de una molécula de agua entre dos moléculas de ácidos carboxílicos. En general, se nombran igual que el ácido de partida, cambiando la palabra *ácido* por ***anhídrido***. Cuando un anhídrido contiene dos radicales distintos se citan los nombres de los dos ácidos involucrados.

anhídrido etanoico (o anhídrido acético).

57) Representar los siguientes compuestos: a) bromuro de propanoílo, b) cloruro de 2-metilpropanoílo, c) bromuro de 2-propenoílo, d) cloruro de ciclopentanocarbonilo, e) ioduro de benzoílo.

RESOLVER.

58) ¿Cómo se llama el siguiente compuesto: CH_3-CH_2-C N (o CH_3-CH_2-CN)?

El grupo -C N (ciano) es el que caracteriza a los compuestos llamados nitrilos. Para ellos existen dos sistemas válidos de nomenclatura (sustitutiva y radicofuncional):

i) Nomenclatura sustitutiva: En este caso se añade el sufijo ***-nitrilo*** al nombre del hidrocarburo de igual esqueleto, teniendo en cuenta que el átomo de C de la función integra ese esqueleto (y al que le corresponderá en número 1).

ii) Nomenclatura radicofuncional: En este caso el grupo ciano se nombra con el término ***cianuro de***, acompañado con el resto de la cadena carbonada, la cual comienza a numerarse por el carbono unido al grupo –CN.

El ejemplo CH_3-CH_2-C N podrá llamarse propanonitrilo según la nomenclatura sustitutiva, o cianuro de etilo, según la nomenclatura radicofuncional.

59) Nombrar los siguientes nitrilos utilizando ambos sistemas de nomenclatura:

a) H_3C—CN

b) H_3C—CH(—CH_3)—CN

c) H_2C=CH—CH_2—CN

RESOLVER.

60) ¿Cómo debe nombrarse el siguiente compuesto, utilizando las reglas para la nomenclatura de alcoholes o las reglas para nombrar aldehídos?

O=C(H)—CH_2—CH(OH)—CH_3

Cuando en un compuesto hay varios tipos de funciones (se refiere a ellos como moléculas polifuncionales), se debe seleccionar la principal; Para ello, se ha establecido un orden convencional para dicha selección:

Tabla de los prefijos y sufijos de las funciones más importantes

Nombre	Prefijo (uso como sustituyente)	Sufijo (terminación)
Catión	--------	-onio
Ac. carboxílico	carboxi-	(ácido) -oico (ácido) -carboxílico
Sal		-oato de (metal) -carboxilato de (metal)
Anhídrido		(anhídrido) -oico -oico
Èster	(alquil)oxicarbonil	-oato de (alquilo) -carboxilato de (alquilo)
Haluro de acilo		(haluro) de -oílo (haluro) de -carbonilo
Amida	carbamoíl-	-amida -carboxamida
Nitrilo	ciano-	-nitrilo -carbonitrilo
Aldehido	formil-	-al -carbaldehído
Cetona	oxo-	-ona
Alcohol	hidroxi-	-ol
Fenol	hidroxi-	-ol
Tiol	mercapto-	-tiol
Amina	amino-	-amina
Èter	(alquil)oxi-	------------
Tioéter	(alquil)tio-	------------

El orden en que los grupos funcionales son citados en dicha tabla es de "principalidad decreciente"; es decir que, de los grupos funcionales presentes en el compuesto, el ubicado más arriba en la lista será el principal, mientras que los demás grupos funcionales se consideran y nombran como sustituyentes.

En el caso del ejemplo, la función principal será aldehído (la terminación será *al*), mientras que la función alcohol se deberá nombrar como sustituyente (utilizando el prefijo *hidroxi*)

En cuanto a la elección de la cadena principal y su numeración, el orden a seguir es muy similar al seguido al nombrar los compuestos con una sola función; podría resumirse en:

1. La cadena principal es la que contiene al grupo funcional.

2. Entre varios sistemas equivalentes, es principal el que tiene más grupos principales.

3. Cuando el criterio 2 no alcance para decidir, se elige el sistema con más enlaces múltiples.

4. Cuando haya dos o más sistemas (cadenas, anillos) en las condiciones anteriores, se selecciona el más extenso.

5. Si en un sistema formado por cadenas y ciclos hay grupos principales en ambos, la porción principal será la que tenga más grupos principales; si aún así no alcanza a decidir, es principal el sistema químicamente más relevante.

6. Para numerar el sistema seleccionado, se asignan los números más bajos posibles a:

i) los grupos funcionales principales, ii) los enlaces múltiples (si hay que optar, a dobles enlaces), iii) los sustituyentes, en ese orden.

Con esos criterios, el compuesto ser llamará 3-hidroxibutanal.

61) Nombrar los siguientes compuestos polifuncionales:

a) b) c) d)

RESOLVER.

CAPÍTULO 3
Estructura y Propiedades Moleculares

Contenidos

Efecto inductivo. Resonancia. Fuerzas intermoleculares. Propiedades moleculares: punto de fusión, punto de ebullición, solubilidad.

Problemas

1) Dadas las siguientes moléculas, represéntelas correctamente y determine si son polares o no polares: a) metano, b) diclorometano, c) tetracloruro de carbono (tetraclorometano)

La diferente electronegatividad de los elementos, tiene como consecuencia que la distribución de electrones en las moléculas no es uniforme, pues los electrones estarán más atraídos hacia los átomos más electronegativos. Esto provoca que en un enlace entre dos átomos de diferente electronegatividad, el más electronegativo posea una mayor **densidad electrónica** (se dice *<u>densidad de carga negativa,</u>* -), y el otro átomo (el de menor electronegatividad) poseerá una densidad electrónica menor (*<u>densidad de carga positiva,</u>* +). Esa entidad, en donde existe separación de cargas, recibe el nombre de **dipolo**. Tomemos como ejemplo el cloruro de hidrógeno:

$$\overset{\delta+}{H} \overset{\longmapsto}{—} \overset{\delta-}{\ddot{Cl}:}$$

Enlace covalente polar

La flecha indica la dirección hacia la que tienden a acumularse las nubes de electrones.

Si como se dijo, los diferentes enlaces pueden constituir dipolos, la contribución (suma vectorial) de todos los enlaces de una molécula, causará que la misma también pueda poseer una distribución no uniforme de densidades de carga electrónica, que provocará que también la molécula sea un dipolo. En estos casos, la medida de la magnitud con que esa molécula sea capaz de constituir un dipolo se denomina **momento dipolar**.

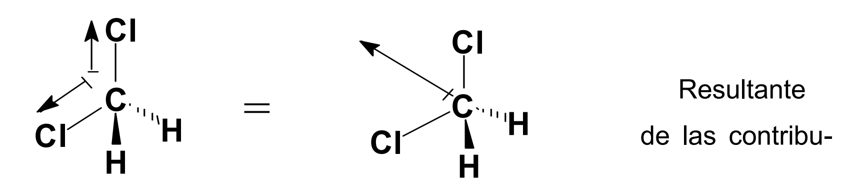
Para conocer si una molécula posee momento dipolar, no solo debe tenerse en cuenta la diferencia de electronegatividad entre los átomos que la forman, sino que además debe considerarse su *forma,* la <u>*disposición de sus átomos en el espacio*</u>. Las representaciones de las moléculas que se mencionaron anteriormente (estructura de Lewis, fórmulas estructurales, fórmulas

condensadas, etc.) no representan la distribución espacial, sino que solo intentan dar una idea de las uniones entre los átomos, por lo que no son adecuadas para el conocimiento sobre el momento dipolar de las moléculas. Para ello debe tenerse en cuenta la geometría ("forma") correspondiente al orbital atómico de cada átomo. Por ejemplo:

Molécula no-polar: CH_4

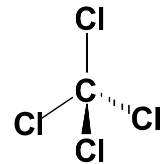
No existen dipolos entre los átomos debido a que la diferencia de electronegatividad entre un átomo de carbono y uno de hidrógeno es mínima.

Molécula polar: CH_2Cl_2



dipolos entre átomos enlazados dipolo molecular total

Molécula no-polar: CCl_4



Los dipolos entre los átomos se neutralizan en magnitud y dirección, por lo que el momento dipolar total es nulo.

2) Indique si las siguientes moléculas son polares o no: a) dióxido de carbono, b) clorometano, c) etano, d) 1-cloropropano, e) 2-cloropropano, f) benceno, g) metanol, h) i) ácido nonanoico, j) 1,2-etanodiol.
RESOLVER.

3) Representar las estructuras de resonancia posibles para los siguientes compuestos: a) propanona, b) catión 2-butenilo, c) anión etenóxido, d) catión 2,4-pentadienilo, e) anión fenóxido, f) fenol. ¿Cómo será el híbrido de resonancia en los últimos dos casos?

Los pares de electrones conjugados interactúan, y la interacción es denominada ***"resonancia"***, "***efecto de resonancia", "mesomería"***, *o* ***"efecto mesomérico"***.

Los pares de electrones conjugados pueden estar en forma de enlaces π conjugados, o de enlace/s π y electrones no compartidos.

La resonancia permite *cuatro* posibilidades para los "movimientos" de pares de electrones:

Debe considerarse que las flechas curvas de punta entera representan el movimiento de **dos** electrones y las flechas curvas de media punta, el movimiento de **un** electrón. Las flechas de dos puntas que separan las distintas estructuras significan "resonancia" y no deben confundirse con "equilibrio" o "reacción reversible"; dichas flechas vinculan estructuras que no tienen existencia real.

En el caso (a), la propanona muestra una estructura electrónica equivalente a la segunda de las posibilidades, en la que el átomo X debe reemplazarse por uno de oxígeno; sus estructuras de resonancia serán:

En el caso del catión 2-butenilo, la situación que se presenta es la primera, por lo que sus estructuras de resonancia serán:

El anión etenóxido presenta una situación equivalente a la cuarta posibilidad, por lo que resonará de la siguiente forma:

A menudo suele suceder, como en el catión 2,4-pentadienilo, que las estructuras que poseen electrones no compartidos o vacancias de electrones (cationes), están a su vez conjugadas con otro doble enlace, por lo que esa conjugación aumenta las posibilidades estructurales:

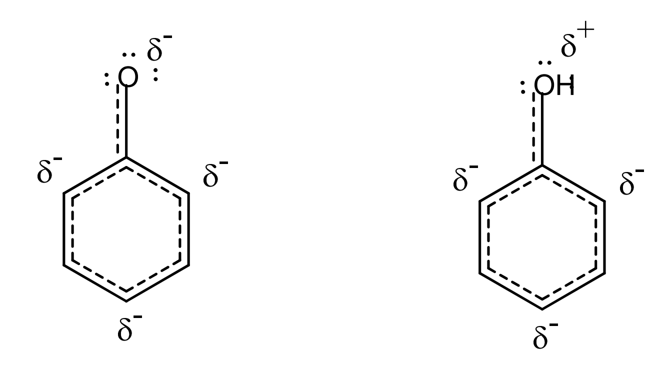
$H_2C{=}HC{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2C{=}HC{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow H_2\overset{+}{C}{-}HC{=}CH{-}CH{=}CH_2$

En el caso del anión fenóxido, se parte de una situación similar a las del etenóxido, con varios dobles enlaces conjugados dentro del ciclo del benceno:

De igual forma sucede en el caso del fenol, donde si bien no se parte de un anión, el átomo de oxígeno aún tiene pares de electrones no compartidos capaces de resonar de igual forma:

En lo que se refiere al híbrido de resonancia, se trata de la representación promediada de todas las estructuras que forman parte en la resonancia de una molécula. Al promediarlas debe tenerse en cuenta la multiplicidad de cada uno de los enlaces y la presencia de cargas formales.

Por ejemplo, en los casos en que un enlace es doble en una estructura contribuyente pero simple en las restantes, su promedio es un enlace intermedio entre simple y doble y se representa con una línea llena y una punteada. Con respecto a las cargas formales, debe tenerse en cuenta que aquellos átomos que en ninguna de las estructuras tiene carga serán es neutros, mientras que aquellos que en algunas posean carga (positiva o negativa), debe indicarse como una carga parcial positiva ($^{+}$) o negativa ($^{-}$).



Híbrido de resonancia del anión fenóxido (izq.) y del fenol (der.)

4) Representar las estructuras contribuyentes de resonancia, y el híbrido de resonancia, para las moléculas que presenten dicho efecto: a) etanol, b) etanal, c) etanamida, d) dietiléter, e) ácido benzoico, f) nitrobenceno.
RESOLVER.

5) Representar las estructuras de resonancia posibles para los siguientes compuestos e iones: a) anión propanoato, b) catión 2-propenilo, c) propenal, d) anilina (fenilamina), f) benzaldehído (bencenocarbaldehído), d) pirrol, e) piridina, f) cloroeteno.
RESOLVER.

6) Ordenar los siguientes compuestos según su punto de ebullición: a) cloroetano; b) etanol; c) propano; d) etilamina.

Varias propiedades dependen, no solo de las características de una molécula, sino del conjunto de las mismas. Son ejemplos de ello la solubilidad en determinado solvente, y el punto de ebullición.

Para poder comparar esas propiedades es importante conocer los tipos de fuerzas intermoleculares que son capaces de promover las moléculas de un compuesto. Si bien hay varias características dentro de cada uno, se las puede agrupar en tres categorías en orden decreciente de magnitud de las fuerzas de atracción entre moléculas:

- Puentes de hidrógeno.
- Fuerzas dipolo-dipolo.
- Fuerzas de interacción débil de London.

Los puentes de hidrógeno son las más fuertes de las tres y, si se comparan cadenas similares serán las de mayor punto de fusión y ebullición, visto que se necesita entregar mayor energía para romper las fuerzas y cambiar de estado. Estos puentes se dan entre moléculas que poseen átomos de hidrógeno unidos directamente a un átomo de un elemento muy electronegativo (más electronegativo que el carbono). Asimismo estos átomos electronegativos deben

contener por lo menos un par de electrones libres. Los elementos capaces de formar puentes son los tres más electronegativos de la tabla periódica: Flúor, oxígeno y nitrógeno.

Por lo tanto, si lo que deseamos es conocer si un compuesto posee este tipo de interacciones entre sus moléculas, alcanza con ver si existen uniones F-H, O-H y N-H.

Formación de un enlace de hidrógeno

Entre los compuestos del problema, hallamos que el etanol y la etilamina poseen este tipo de características por lo que de la lista serán los de mayor punto de fusión y ebullición. Para poder ordenarlos entre sí, debemos recurrir a comparar la electronegatividad del oxígeno y el nitrógeno (los átomos unidos al H). Como el oxígeno es más electronegativo, los puentes de hidrógeno del alcohol serán más fuertes que los de la amina, por lo que el metanol tendrá una temperatura de ebullición más elevada.

En los casos en que existen moléculas que son polares (pero no presentan puentes de hidrógeno), la interacción más importante será la fuerza de atracción entre los dipolos de cada molécula. Esta atracción entre densidades de carga de signo opuesto entre las moléculas es más débil que los puentes de hidrógeno, por lo que, si se comparan moléculas similares, tendrán puntos de ebullición más bajos. En el ejemplo planteado, sería el cloroetano la única molécula que es polar y no posee capacidad de formar puentes de hidrógeno.

Finalmente, en aquellos casos de moléculas no polares, al no poseer ninguna de las interacciones anteriores, solo resultan capaces de atraerse entre sí por fuerza mucho más débiles (las fuerzas de London), que resultan de la generación de dipolos momentáneos. Este tipo de fuerzas solo es relevante cuando no existe ninguna de las anteriores y por eso solo juegan cierto rol cuando las moléculas son no polares. El propano sería el único caso del ejemplo en poseer este tipo de fuerzas de interacción débil.

En consecuencia, el orden ascendente de sustancias, según su punto de ebullición será:

propano < cloroetano < etilamina < etanol

Los mismos efectos pueden considerarse a la hora de analizar la solubilidad en un determinado solvente; en general, resultan más solubles aquellos compuestos que posean el mismo tipo de interacción que sean capaces de formar las moléculas del solvente.

Por ejemplo: si comparamos la solubilidad en agua, como ésta es una sustancia polar y capaz de formar puentes de hidrógeno, se disolverán el etanol, la etilamina y el cloroetano, mientas que el propano no será soluble.

Pero si utilizamos un solvente no polar, como el benceno, disolverá mucho mejor el propano (porque ambos son no polares y sus moléculas se atraerán mediante fuerzas de London), mientras que los otros compuestos, al ser polares no se disolverán.

7) Predecir cuáles de las siguientes sustancias se disolverán en metanol: a) etanol; b) agua; c) bromobutano; d) butano; e) hidrógeno, f) dimetiléter, g) etanal.
RESOLVER.

8) El bromometano es un compuesto que fue utilizado como herbicida durante mucho tiempo debido a su efecto de amplio espectro. En la actualidad, debido a sus efectos nocivos para la salud y el medio ambiente, está dejándo de utilizarse. Ante una situación de contaminación con ese producto ¿cuál de los siguientes solventes sería el más efectivo para extraerlo por disolución: agua o hexano?
RESOLVER.

CAPÍTULO 4
Isomería

Contenidos

Isómeros. Tipos de isomería. Isomería plana: de cadena, de posición, de función, tautomería. Estereoisomería: geométrica y óptica.

Problemas

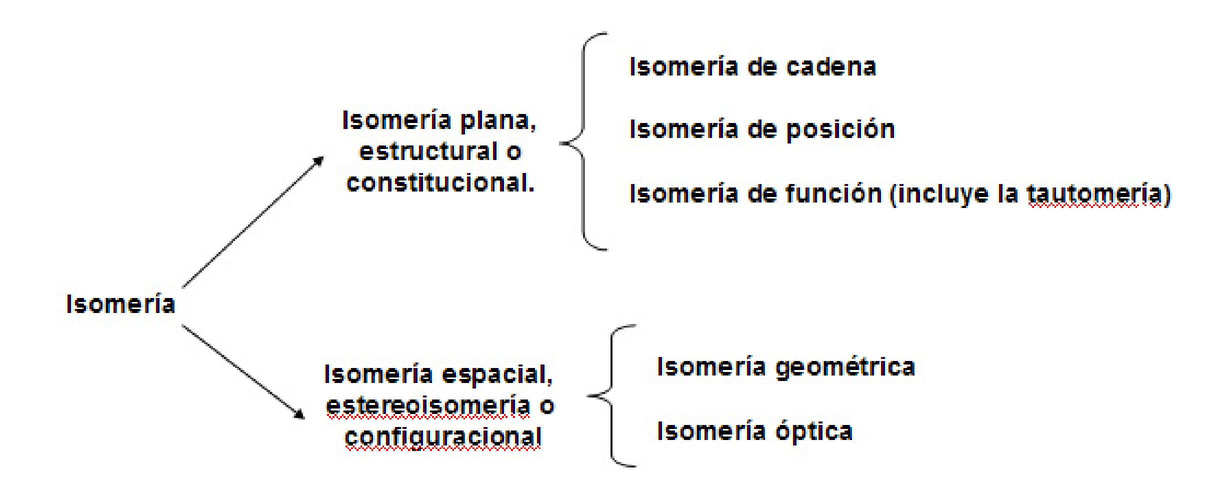
1) Representar la mayor cantidad de compuestos orgánicos (de cualquier familia) que posean la fórmula $C_5H_{12}O$.
RESOLVER

2) El hexanal es el compuesto responsable del aroma del pasto recién cortado, mientras que la 2-hexanona es una sustancia que se utiliza como solvente en algunas pinturas. ¿A qué se debe que a pesar de poseer la misma fórmula molecular ($C_6H_{14}O$) tienen propiedades físicas y químicas diferentes?

Dos o más compuestos orgánicos de igual fórmula molecular (o sea, igual composición), pero que difieren al menos en una de sus propiedades, físicas, químicas o biológicas se denominan ***isómeros***. Es el caso del ejemplo: la 2-hexanona y el hexanal son isómeros.

3) ¿Que tipo de isómeros son los dos compuestos del ejemplo anterior?

Existen varios tipos de isomería, según las diferencias estructurares o espaciales:



La isomería constitucional o plana considera el orden o secuencia en que se unen los átomos en la molécula. Existen tres casos: isomería de cadena, de posición, y de función.

Se consideran ***isómeros de cadena*** aquellos que tienen igual fórmula molecular pero diferentes esqueletos carbonados. Por ejemplo:

$H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$ $\qquad$ $H_3C—CH(CH_3)—CH_3$

Butano $\qquad$ metilpropano

La ***isomería de posición*** se produce cuando un átomo o grupo ocupa posiciones diferentes sobre el mismo esqueleto carbonado.

Por ejemplo:

$Cl—CH_2—CH_2—CH_3$ $\qquad$ $H_3C—CH(Cl)—CH_3$

1-cloropropano $\qquad$ 2-cloropropano

También existe este tipo de isómeros cuando lo que varía es la posición de un enlace múltiple dentro de una cadena conformada por los mismos átomos, por ejemplo: 1-hepteno, 2-hepteno y 3-hepteno.

La ***isomería de función*** tiene lugar cuando existe una forma diferente de unión entre los distintos tipos de átomos, originando así distintos grupos funcionales (siempre con fórmula molecular común).

Ejemplo:

$H_3C—CH_2—OH$ $\qquad$ $H_3C—O—CH_3$

Etanol $\qquad$ metiloximetano

Este sería el caso del hexanal (un aldehído de composición $C_6H_{12}O$) y la 2-hexanona (una cetona de idéntica composición)

El otro tipo de isomería, la isomería configuracional o **estereoisomería** tiene en cuenta la distribución u orientación espacial de los átomos o grupos de átomos que forman una molécula; en este caso hay dos tipos de esteroisomería: la isomería geométrica y la isomería óptica.

4) Expresar si los compuestos de cada uno de los siguientes pares son isómeros entre sí (en caso afirmativo mencione cuál es el tipo de isomería): a) 3,4-dimetilhexano y 2,2,3-trimetilpentano. b) ciclohexano y hexano. c) butanal y 3-buten-2-ol, d) 2-heptino y 3-heptino.
RESOLVER.

5) Nombrar y representar las fórmulas estructurales de los isómeros de cadena correspondientes a las siguientes fórmulas moleculares: a) C_5H_{12}, b) C_5H_{10}
RESOLVER.

6) Escribir los nombres y represente las fórmulas estructurales de los isómeros de posición de: a) pentanoles, b) propanodioles, c) octanonas.
RESOLVER.

7) Escribir los nombres y represente las fórmulas de los isómeros de posición posibles de composición C_4H_9Br.
RESOLVER.

8) Escribir los nombres y representar las fórmulas estructurales de los isómeros de posición de: a) 1-hexeno, b) 4-clorobenzaldehído, c) ácido 3-hidroxipentanoico, d) Todos los isómeros de posición correspondientes a C_5H_9BrO (cetonas).
RESOLVER.

9) Escribir los nombres y representar las fórmulas de los **isómeros de función** posibles de composición C_3H_6O.
RESOLVER.

10) ¿Qué tipo de isómeros son los llamados **tautómeros**?

La tautomería, es un caso particular de la isomería de función, en la cual existe un equilibrio entre dos isómeros espontáneamente interconvertibles, debido a la migración de uno de sus átomos y la redistribución de electrones. Es importante considerar que en estos casos no se está ante una sola sustancia, sino ante una mezcla de especies químicas diferentes, en equilibrio, que se transforman recíprocamente. El ejemplo más común es el de la tautomería ceto-enol:

Propanona

CH_3, C=O:, H_2C—H ⇌ CH_3, C—OH, CH_2

forma **ceto** forma **enol**

La tautomería involucra migración de un protón (se lo llama prototropía).

Acetilacetato de etilo
(3-oxobutanoato de etilo)

CH_3, C=O:, HC—H, C, O, OC_2H_5 ⇌ CH_3, C—OH, CH, C, O, OC_2H_5

forma ***ceto*** forma ***enol***

11) Indicar mediante las estructuras correspondientes, la tautomería de los siguientes compuestos: a) etanal, b) propanona, c) 2-buten-2-ol, d) ácido pirúvico (ácido 2-oxopropanoico).
RESOLVER.

12) Indicar cuáles de los siguientes compuestos exhiben tautomería cetoenólica: a) 1,2,3-propanotriol, b) ciclohexanona, c) 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona, d) metanal, e) 2,2,4-trimetil-3-pentanona, f) 2-metil-1-propen-1-ol, g) 5-hidroxipentanal, h) 1-propen-1,3-diol, i) 2,2-dimetilpropanal.
RESOLVER.

13) ¿Qué otro tipo de isómeros, además de los de posición y de cadena) puede presentar el 2-buteno? ¿y el 1-buteno?)

Como consecuencia de la anulación de la libre rotación alrededor de algún enlace, puede aparecer en una molécula otro tipo de isomería: la **isomería geométrica**.

El caso más habitual de la existencia de pares de isómeros geométricos se dá en los enlaces dobles C=C. Los dos átomos de carbono unidos por el doble enlace y los cuatro átomos unidos a ellos, están en un mismo plano; y al no estar permitida la rotación libre, si los dos grupos unidos a cada átomo de C son diferentes, resultan dos isómeros (si los dos grupos unidos a un átomo de C son iguales sólo es posible un compuesto). En el primer caso, a uno de los isómeros se lo denomina ***cis*** y al otro ***trans***.

Isómero *cis* es el que presenta los sustituyentes más semejantes (sobre los átomos de C vinculados por el enlace doble) del mismo lado con respecto al doble enlace (puede imaginarse un plano, longitudinal y perpendicular a la molécula, que sirva como referencia).

Isómero *trans* es aquél en el cual los sustituyentes más semejantes (sobre cada uno de los carbonos de la unión doble) están a través del doble enlace o del plano de referencia.

Ejemplos:

cis 2-buteno

trans 2-buteno

Los isómeros geométricos pueden distinguirse, pues tienen diferentes propiedades físicas y químicas y a menudo también biológicas. Por ejemplo, el cis 2-buteno posee un punto de ebullición de 3,7ºC, mientras que el valor para el isómetro trans es 1ºC.

El caso del 1-buteno es diferente pues, si bien presenta un enlace doble entre carbonos que impide la rotación libre de los grupos unidos a éstos, los grupos se repiten en al menos uno de dichos átomos (el C-1 posee dos átomos de hidrógeno). En consecuencia, no hay posibilidad de que existan moléculas con diferente configuración. Todas serán iguales y por lo tanto, tendrán las mismas propiedades.

14) Indicar cuáles de los siguientes compuestos presentan isomería geométrica: a) ácido 2-butenoico, b) 3-bromo-1-propeno, c) 2-metilpropeno, d) 3-metil-2-pentenamida. En caso afirmativo represente los isómeros geométricos.
RESOLVER.

15) Una situación estructural que también impide la rotación alrededor de átomos con sustituyentes que pueden tener diferente orientación en el espacio, y por lo tanto isomería geométrica es el caso de algunos compuestos cíclicos sustituidos. ¿Cuáles serían los isómeros para el caso del 1,3 diclorociclopentano?

Los grupos sustituyentes de la molécula de ciclopentano, pueden estar por encima o por debajo del plano del ciclo, lo que permite la existencia de dos isómeros geométricos:



trans 1,3-diclorociclopentano   cis 1,3-diclorociclopentano

16) Representar los siguientes isómeros: a) cis 1,2-dimetilciclohexano, b) ácido trans 2-hexenoico, c) trans 1,3-pentadieno.
RESOLVER.

17) ¿Existen otros tipos de isómeros geométricos además de los que surgen a partir de una enlace C=C o un ciclo?

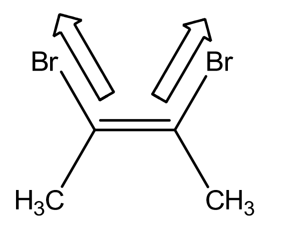
Entre los compuestos orgánicos existe otra situación estructural capaz de presentar la posibilidad de isómeros geométricos. Se trata de aquellos compuestos, bastante más particulares que los anteriores, que poseen una unión doble C=N la cual, al presentar la misma geometría espacial que un enlace doble entre carbonos, también puede dar lugar a la posibildad de isómeros. Es el caso de las oximas (C=N-OH) y las hidrazonas (C=N-NH_2). Recuerde que el átomo de nitrógeno sp^2 posee un par libre (no mostrado en la figura)

Ejemplo de isómeros geométricos de oximas

18) ¿Cuál de los isómeros geométricos del 2,3-dibromobuteno será mas polar? ¿el cis o el trans?

Como ya se vio en los capítulos anteriores, a la hora de analizar la polaridad de las moléculas es imprescindible conocer la geometría de las mismas y considerar la polaridad de los enlaces.

En este caso, ambos isómeros poseen la misma geometría, plana triangular, y ambos poseen dos enlaces polarizados (los enlaces C-Br). La única diferencia entre ambos isómeros es que dichos enlaces se hallan a ambos lados del plano de la unión doble (por lo que sus momentos contribuyen en el mismo sentido, mientras que en el isómeos trans los momentos se anulan casi en su totalidad debido a que ambos se encuentran en direcciones opuestas.



cis 2,3-dibromobuteno

trans 2,3-dibromobuteno

Por lo tanto el isómero cis resulta ser polar mientras que el isómero trans es no polar.

19) Indicar si el siguiente compuesto posee configuración cis o trans:

Cuando aparecen situaciones en las que no resulta tan claro cuál de los dos grupos unidos a un carbono del doble enlace es el más importante, se recurre a una serie de reglas, conocidas como “Configuración según la Regla de la Secuencia” o “Método de Cahn, Ingold y Prelog”.

Consiste en asignar una jerarquía a cada sustituyente del sistema en estudio. Esta se establece, para los distintos elementos químicos, de acuerdo con los números atómicos respectivos (a mayor número atómico, mayor jerarquía). Pueden ordenarse los elementos más comunes:

H C N O F S Cl Br I

→

jerarquía creciente

Si con lo visto anteriormente ya pueden ordenarse los sustituyentes (según su importancia o jerarquía) se pasa a aplicar la Regla; pero puede suceder que para dos -o más- sustituyentes, el átomo directamente unido al sistema en estudio sea del mismo elemento: Por ejemplo, si son sustituyentes un metilo y un etilo (en ambos el átomo directamente unido es C). Entonces, vuelve a aplicarse la secuencia sobre los átomos unidos a los anteriores.

Por ejemplo: teniendo los sustituyentes: -F -Cl $-CH_3$ $-CH_2CH_3$ la aplicación de la secuencia otorga el siguiente orden de jerarquía en base a los átomos que se unen directamente: 1º Cl, 2º F, 3ºC del $-C_2H_5$, 4º C del $-CH_3$

Para decidir entre metilo y etilo se comparan los átomos que cada carbono lleva unidos: Para el metilo, tres H; para el etilo, dos H y un C; lo que da una diferencia neta de: un C (etilo) vs. un H (metilo). Queda así establecido el orden: -Cl, luego -F; a continuación $-C_2H_5$ y por último el $-CH_3$.

El procedimiento se aplica hasta ordenar todos los sustituyentes.

En caso de sustituyentes con doble enlace o ciclos, se consideran dos uniones simples. Se determina, sobre cada uno de los átomos de C del enlace doble, cuál de los dos sustituyentes tienen mayor prioridad. Así quedan seleccionados dos sustituyentes (uno para cada uno de los átomos de C).

Si los grupos seleccionados se hallan del mismo lado del doble enlace (o del mismo lado del plano del anillo), el símbolo asignado para esa configuración es **Z**. Si los sustituyentes seleccionados están a ambos lados del doble enlace, el símbolo configuracional es **E**.

En el problema planteado, uno de los átomos del enlace doble está unido a los grupos Cl- y -OH, de los cuales el más importante sería el clono. En el otro átomo, que posee los grupos –CH_3 y –CHO está unido a dos átomos de carbono, por lo que deberá definirse con los átomos directamente unidos a éstos: el metilo posee tres hidrógenos, mientras que en el formilo el carbono está unido a un solo hidrógeno y a un átomo de oxígeno mediante una unión doble.

De esta manera, los dos grupos más importantes quedan del mismo lado del plano de la unión doble entre carbonos, por lo que la configuración del isómero será Z.

20) Asignar la configuración a los siguientes isómeros, según la Regla de la secuencia:

a) H, Cl / C=C / C_2H_5, Br

b) Cl, HO / C=C / CH_2OH, CH_2CH_3

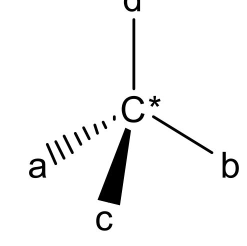
RESOLVER

21) Representar las fórmulas espaciales de: a) (*E*)-2-octeno, b) ácido oleico (ácido *cis* 9-octadecenoico), c) 1,2-diclorociclopentano, d) (*E*)-2-cloro-1-propen-1-tiol, e) (*Z*)-2-cloro-1-propen-1-tiol.

RESOLVER.

22) ¿Qué son los isómeros ópticos? ¿En qué condiciones aparece este tipo de isomería?

La Isomería óptica se presenta en las sustancias que poseen al menos un centro asimétrico o quiral, que es aquel que tiene generalmente cuatro grupos o átomos diferentes **a**, **b**, **c**, y **d** en torno a él.



Cuando el centro quiral es un átomo de C se le llama “carbono asimétrico” y se indica C*. Cuando una molécula tiene un átomo asimétrico, es posible, mediante un intercambio de sustituyentes, construir otra molécula, que resulta ser “imagen especular” de la primera; no pueden superponerse una con la otra (se dice que son “no superponibles”). A modo de ejemplo: ¿intentó alguna vez ponerse el zapato derecho en el pie izquierdo? ¡Seguro que no! Es decir los zapatos son objetos quirales.

Las dos sustancias cuyas moléculas son imágenes especulares no superponibles, se llaman enantiómeros o enantiomorfos. En general los enantiómeros poseen propiedades físicas idénticas, con excepción del sentido en que desvían un tipo particular de luz llamada luz polarizada.

Sin embargo, la asimetría no es una condición necesaria para que la molécula exhiba actividad óptica: Existen moléculas con algún elemento de simetría, que son ópticamente activas. Tal es el caso del ácido tartárico, que posee un eje simple de simetría (no es una molécula asimétrica). Es por ello que se habla de "molécula quiral" y se define como aquella que no se puede superponer con su imagen en un espejo".

Los isómeros ópticos tienen igual composición e igual constitución; pero difieren entre sí en la configuración alrededor de un centro asimétrico o quiral; A esta propiedad se la conoce con el nombre de "actividad óptica".

Un buen ejemplo es el ácido láctico (2-hidroxipropanoico)

Esta es la representación en el plano de las moléculas de los dos enantiómeros del ácido láctico; el asterisco indica el centro asimétrico que genera la quiralidad de la molécula.

Los enantiómeros presentan idénticas propiedades químicas, e iguales propiedades físicas, salvo la dirección en que hacen girar el plano de la luz polarizada; a igual concentración de enantiómero, la magnitud de dicha desviación es exactamente igual, la diferencia está en el signo de la rotación.

Cuando la sustancia hace girar al plano de polarización de la luz en el sentido de las agujas del reloj (observando el haz de luz emergente) se da a la rotación signo positivo: (+)- , o se indica que es dextrógira o dextrorrotatoria: (d)- . Si el plano de la luz polarizada es girado en sentido inverso al de las agujas del reloj, se indica que tiene signo negativo: (-)- , o que es levógira o levorrotatoria: (l)- . El instrumento usado para medir las rotaciones ópticas se llama polarímetro.

23) Indicar si cada uno de los siguientes pares de estructuras corresponden a isómeros o si se trata del mismo compuesto:

RESOLVER

24) Indicar en los siguientes ejemplos cuáles son moléculas quirales, y en tal caso, marque con un asterisco cada centro quiral. Nómbrelos según IUPAC: a) 2-bromopropano, b) 3-bromo 3-metilbutano, c) ácido 2-aminopropanoico, d) ácido 2,2-diclorobutanoico.
RESOLVER.

25) ¿De qué manera pueden nombrarse dos compuestos que tienen la misma estructura pero diferente configuración?

Nos hace falta hacer uso de una nomenclatura adicional que contemple la configuración. Es decir que diferencie entre dos configuraciones distintas.

Para diferenciar los dos enantiómeros a partir de su estructura, existen dos métodos diferentes: la regla de Fischer, y la Regla de la secuencia (ya vista anteriormente en isómeros geométricos)

La ***Regla de Fischer*** establece una una convención para designar la configuración de un compuesto que posee centros quirales. Lo primero que debe hacerse es orientar la molécula de la siguiente forma:

a) La cadena de átomos de C se dispone verticalmente.
b) El átomo de C más oxidado se sitúa en el extremo superior.
c) El átomo de C asimétrico se coloca en el plano de proyección (el plano del papel) en forma de cruz.
d) Los grupos superior e inferior quedan detrás de dicho plano.
e) Los grupos a derecha e izquierda del C asimétrico se inclinan por encima de dicho plano (hacia fuera de la hoja), y el grupo más importante determina la configuración correspondiente, que se designa D- o L- , según dicho grupo se encuentre a la derecha o a la izquierda del C asimétrico, respectivamente.
f) La proyección de la molécula sobre el plano tiene forma de cruz y se suele denominar **proyección de Fischer**.

Ejemplo:

ácido L-láctico

ádido D-láctico

Los dos isómeros ópticos del ácido láctico son enantiómeros entre sí, es decir, que son imágenes especulares no superponibles. La única propiedad física que los diferencia es que uno desvía la luz polarizada a la derecha (dextrógiro) y el otro la desvía hacia le izquierda (levógiro).

En este punto conviene destacar que nada tiene que ver la notación D-L (configuración) con (d)-(l) (rotación de la luz polarizada).

Usando este tipo de representación, las fórmulas pueden girarse en el plano de proyección (del papel), en 180º. Si el giro fuera de 90º, no se obtiene la misma fórmula sino la del enantiómero.

En otras palabras: un número par de intercambios de grupos, mantiene la configuración original, mientras que un número impar cambia la configuración (se obtiene el otro enantiómero).

La ***Regla de la Secuencia*** (de Cahn, Ingold y Prelog), como se vió, asigna prioridades a los distintos grupos unidos a un átomo determinado. En este caso se utilizará de modo de establecer un orden de prioridad entre los grupos unidos a cada átomo de carbono quiral.

Planteados los aspectos señalados, y habiendo establecido el orden de prioridad según las reglas, se observa la molécula quiral, dirigiendo el sustituyente de menor jerarquía hacia atrás, más lejos del observador. Se ve luego si, según prioridad decreciente, al recorrer los sustituyentes se describe un giro en la dirección de las agujas del reloj, o en dirección contraria. En el primer caso, se asigna configuración R (rectus = derecha). En el segundo caso, la configuración es S (sinister = izquierda). Por ejemplo:

H_3C, H, H_2N, Cl — CH_3, H, H_2N, Cl

(R) 1-cloroetilamina

H, Cl, H_3C, H_2N — NH_2, H, H_3C, Cl

(S) 1-cloroetilamina

Con el fin de hacer más práctica la aplicación de esta regla, se puede presentar la molécula quiral de acuerdo con una proyección de Fischer, y colocando el grupo de menor prioridad hacia atrás (extremo inferior o superior de la proyección). Para lograr esta disposición se efectúa un número par de cambios de grupos. Veamos como ejemplo los enetiómeros del 2,3-dihidroxipropanal, también llamado gliceraldehído:

CHO, H, OH, CH_2OH — dos intercambios — OH, HOH_2C, CHO, H (***R***)

D-gliceraldehído — (R)-gliceraldehído

CHO
HO — — H
CH_2OH
L-gliceraldehído

dos intercambios

CHO
HOH_2C — — OH (***S***)
H
(S)-gliceraldehído

26) Utilizar la Regla de secuencia para determinar la configuración de los carbonos asimétricos del ácido (L)-2-hidroxipropanoico (ácido L-láctico) y del (D)-2,3-dihidroxipropanal (D-gliceraldehido).
RESOLVER

27) Utilizar la **Regla de Fischer**; para determinar la configuración de los siguientes compuestos. Representar los respectivos enantiómeros:

a) O=C–H; H — — OH; Cl

b) COOH; H — — CH_3; NH_2

c) O=C—OH; HO; H; CH_2; HO–C=O

RESOLVER.

28) ¿Cuál será la configuración de los isómeros ópticos del 2,3,4-trihidroxibutanal?

En primer lugar, debemos considerar que en este caso hay más de un carbono quiral en la molécula, por lo que el número de estereoisómeros será mayor. En general, se calcula a partir del número de carbonos asimétricos, de acuerdo a la expresión:

$$\mathbf{N = 2^n} \quad \text{(donde n es el número de C asimétricos)}$$

En el caso de 2,3,4-trihidroxibutanal, al poseer dos carbonos quirales, el número máximo de estereoisómeros posibles es $2^2 = 4$:

I	II	III	IV
H–C=O	H–C=O	H–C=O	H–C=O
H — OH	HO — H	HO — H	H — OH
H — OH	HO — H	H — OH	HO — H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

Podemos comprobar que **I – II**, y **III – IV** son pares de enantiómeros (difieren en la configuración de **todos** los C asimétricos y por lo tanto son imágenes especulares no superponibles).

Pero, aquí aparece además otro tipo de isómeros ópticos: los **diastereoisómeros,** que tienen al menos un carbono asimétrico de igual configuración, y también al menos un carbono asimétrico de configuración opuesta. Ambos pares **I – III** y **II – IV** son pares de diastereoisómeros.

Para analizar la configuración, nuevamente podemos usar ambos sistemas:

Configuración según Fischer

En el C3 (C* más alejado del C1):

- El grupo característico (OH) está proyectado hacia la derecha en los compuestos **I** y **III**, luego la configuración de **I** y **III** es D-.
- El grupo OH está proyectado hacia la izquierda en los compuestos **II** y **IV**, luego su configuración es L-.

Luego, la configuraciónserá: (**I**) D-; (**II**) L-; (**III**) D- y (**IV**) L-.

Configuración según la Regla de la Secuencia

Veámosla en detalle. Se expresa para cada C asimétrico por separado; y cada C asimétrico se maneja como se vio en el caso más sencillo:

Compuesto I:

C2)

H–C=O
H—C—OH
H—C—OH
CH_2OH

C1: (O, O, H)

C3: (O, C, H)

Confrontando C1 con C3, vemos que la primera comparación no define, pero sí la segunda (O > C). Luego el orden de prioridades es OH **>** C1 **>** C3 **>** H.

Vemos que el H está proyectado a la izquierda (horizontal = adelante). Luego, hay que disponerlo arriba (atrás); no es conveniente abajo, porque podría ser complicado cambiar la disposición de la cadena C3-C4. Así, el primer intercambio es entre el H y el CHO, quedando éste a la izquierda; y el segundo, entre el CHO y el OH:

H
HO—C—CHO
H—C—OH
CH_2OH

Los grupos priorizados se ordenan definiendo un giro horario; luego la configuración del C2 es ***R***.

Análogamente, para el C3:

C3

H–C=O
H—C—OH
H—C—OH
CH_2OH

C2: (O, C, H)

C4: (O, H, H)

Prioridad: HO **>** C2 **>** C4 **>** H

En este caso conviene llevar el H abajo (atrás); se intercambia con el CH_2OH, y luego éste con el HO:

```
      H  O
       C
       |
  H —  C — OH
       |
 HO —  C — CH2OH
       :
       H
```

Los grupos priorizados se ordenan definiendo un giro horario; luego la configuración del C3 también es ***R***.

El nombre del compuesto **I** es: (2*R*,3*R*)-2,3,4-trihidroxibutanal.

Una vez que tenemos las configuraciones de los carbonos de uno de los isómeros, simplemente debemos comparar los restantes en relación a si mantienen o no alguna de esas configuraciones; por ejemplo, el compuesto **II** posee invertidas las configuraciones de ambos carbonos quirales, por lo que su configuración será (2*S*, 3*S*). En cambio, el compuesto **III** difiere del **I** en la configuración del C-2, pero la del C-3 es la misma, por lo que el compuesto **III** tendrá configuración (2*S*, 3*R*). Siguiendo esa lógica, veremos que el compuesto **IV** se llamará (2*R*, 3*S*) 2,3,4-trihidroxibutanal.

29) Indicar: la configuración de cada C asimétrico; el nombre completo, atendiendo a la configuración (según Fischer y Secuencia); y el número de estereoisómeros teóricamente esperables para: a) b) c)

```
a)                  b)                      c)
      CHO              CH2-OCH3                CH3
HO ——— H          H ——— NH2              H ——— NH2
HO ——— H          H ——— NH2                    CH2
 H ——— OH              CH3                     C=O
 H ——— OH                                      CH3
      CH2OH
```

RESOLVER

30) Representar los estereoisómeros del ácido tartárico (ácido 2,3-dihidroxibutanodioico). Indique los pares de enantiómeros y de diastereoisómeros. ¿Cuáles presentan *actividad óptica*?

En primer lugar, podemos comenzar por representar todas las combinaciones posibles de isómeros ópticos para el ácido tartárico, el cual, por poseer dos carbonos quirales, nos daría las siguientes 4 posibilidades:

I II III IV

Pero estamos ante un caso particular, en el cual la molécula posee una simetría interna, según la cual puede ser dividida en dos mitades que son imágenes en el espejo:

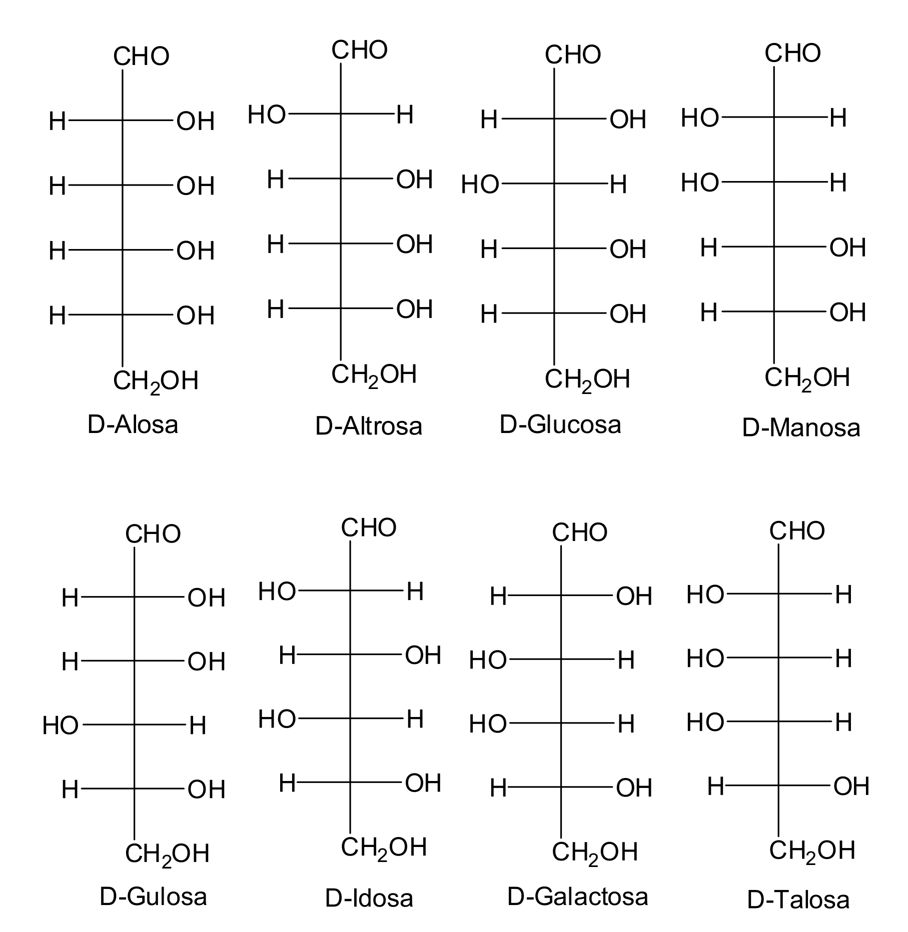
Puede verse que los isómeros **I** y **II** son enantiómeros. Sin embargo, si al considerar la estructura **IV** la giramos 180º (el C4 quedará arriba y el C1 abajo) dando la estructura **V**, notemos dónde quedan proyectados los grupos OH. Al comparar las estructuras **V** y **III**, podemos comprobar que son superponibles. Es decir que son iguales. Por lo tanto, las estructuras **III** y **IV** corresponden a un único compuesto, y el número de estereoisómeros que tiene el ácido tartárico es ***tres***.

III IV

La estructura **III** (o la **IV**), es la de un isómero en el cual *la mitad inferior es imagen en el espejo de la mitad superior*, y esto es así porque tiene un ***plano de simetría interno*** en la molécula. Los estereoisómeros que presentan esta característica se denominan "*isómero meso*" o "*forma meso*" y poseen la característica que, debido a dicha simetría, no poseen actividad óptica resultante. Por lo tanto, **I** es el ácido D-tartárico; **II** es el ácido L-tartárico, y **III** es el ácido *meso*-tartárico.

31) Representar todos los estereoisómeros posibles para cada uno de los siguientes compuestos, indicando aquellos que no posean actividad óptica: a) 4-cloro 2-butanol; b) 3,4-dicloro 2-butanol; c) 1,4-dicloro 2,3-butanodiol; d) 1,2-dicloro 1,3-butanodiol.
RESOLVER.

32) Los monosacáridos más comunes, están constituidos por cadenas de 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal el cual, al poseer 4 carbonos quirales, presenta 16 isómeros ópticos posibles; entre ellos se encuentran los que se muestran a continuación. Para cada uno de ellos determinar su configuración según la regla de la secuencia y según Fischer. Tenga en cuenta el problema 28. Es decir, resolviendo la configuración de una sóla molécula tiene “todo” resuelto.



RESOLVER.

CAPÍTULO 5
Hidrocarburos Alifáticos

Contenidos

Hidrocarburos. Alcanos. Estructura y nomenclatura. Conformaciones de los alcanos. Propiedades físicas de los alcanos. Propiedades químicas de los alcanos. Combustión (oxidación de alcanos). Halogenación de alcanos. Cicloalcanos. Alquenos. Estructura y nomenclatura. Propiedades químicas de los alquenos. Adiciones electrofílicas al enlace doble. Adición de haluros de hidrógeno a alquenos. Hidratación de un alqueno. Adición de halógenos. Oxidación de alquenos. Adición de hidrógeno. Dienos. Alquinos. Estructura y nomenclatura. Propiedades químicas de los alquinos. Reacciones de adición electrofílica. Acidez de los alquinos.

Problemas

1) Representar las estructuras de los siguientes alcanos, alquenos y alquinos: a) butano (gas utilizado en los encendedores), b) hexano (compuesto utilizado como solvente a nivel industrial y de laboratorio), c) octano (componente de las naftas, se emplea como unidad para expresar la potencia y el valor antidetonante de un combustible), d) metilciclohexano (solvente sustituto del hexano, por su menor toxicidad, empleado como agente limpiador en las industrias de tejidos, muebles y cuero), e) dodecano (principal componente del combustible gasoil), f) etileno (eteno, empleado en la fabricación del polímero polietileno), g) *cis*-2-buteno (empleado en la fabricación de caucho artificial), h) *cis*-2-metil-7-octadeceno (feromona sexual de la mariposilla gitana), i) 1-pentino, j) ciclooctino.
RESOLVER

2) Indicar por que los alcanos son moléculas no polares y en que tipo de solventes son solubles.

Los alcanos contienen sólo enlaces C–C y C–H. Por dicha razón son moléculas no polares e insolubles en agua. Los alcanos son miscibles entre sí y se disuelven en otros hidrocarburos y compuestos de baja polaridad. Asimismo, tienen densidades considerablemente menores a 1 g/cm^3 por consiguiente flotan en el agua.

3) Indicar por que los alcanos presentan puntos de ebullición menores que la mayoría de los compuestos orgánicos.

Los alcanos presentan puntos de ebullición menores que la mayoría de los compuestos orgánicos de peso molecular comparable. Esto se debe a que las fuerzas de atracción entre moléculas no polares son muy débiles (fuerzas de interacción débiles de London: dipolo inducido–dipolo inducido), por lo tanto, el proceso de cambio de estado que implica el pasaje de un líquido a vapor requiere de relativamente poca energía (para vencer las fuerzas de atracción intermolecular).

4) Ordenar por punto de ebullición creciente los siguientes alcanos: pentano, propano, dodecano y heptano. Justifique apropiadamente.
RESOLVER

5) Ordenar por punto de ebullición creciente los siguientes alcanos: *n*-hexano, 3-metilpentano y 2,3-dimetilbutano. Justifique apropiadamente.

Un aspecto importante de destacar es que la ramificación de la cadena del alcano produce una disminución notable de los puntos de ebullición. Esto se debe a que, a medida que aumenta la ramificación, la molécula tiende a adquirir una forma más esférica y para la misma cantidad de átomos de carbono la distancia d entre los polos inducidos es menor.

Como la expresión que se aplica para calcular el momento dipolar inducido es: $\mu i = \delta i \cdot d$ y las cargas parciales inducidas δi son comparables, lo anterior trae aparejado un descenso en el momento dipolar inducido y luego, en la magnitud de las fuerzas de atracción, y un descenso del punto de ebullición.

6) Justificar apropiadamente, ¿por qué los alcanos son poco reactivos?

En la estructura de los alcanos solo existen enlaces sigma C–C y C–H (covalentes, no polares e internos). Asimismo, la ausencia de polaridad de dichas uniones, los hace inertes al ataque de nucleófilos, electrófilos, bases, ácidos, oxidantes, etc. Para poder atacar a estos enlaces sigma internos se necesitan reactivos con mucha energía: los radicales libres. Por ello, la naturaleza de los enlaces –no polares– determina que, en los casos en que puedan reaccionar, sólo lo hagan mediante reacciones homolíticas, con formación de radicales libres.

7) El heptano se encuentra en el aceite volátil llamado trementina, presente en los árboles de pino, muchas otras plantas y ceras de insectos, de los cuales se han aislados n-alcanos de 25 a 33 átomos de carbono. Si se observa la estructura de dichos compuestos: ¿Qué puede decir acerca de su solubilidad en agua y en solventes orgánicos no polares? Justifique adecuadamente.
RESOLVER

8) Representar la reacción de combustión completa e incompleta de metano con oxígeno. RESOLVER

9) Explicar la formación de compuestos halogenados por reacción de alcanos con cloro gaseoso.

Si se realizara una mezcla de un alcano con cloro gaseoso en la oscuridad y a temperatura ambiente, no se apreciaría ningún cambio en el sistema. Pero si la misma mezcla de reacción se expusiera a la acción de la luz solar o a altas temperaturas, se produciría una reacción con gran liberación de calor, en la cual al menos un átomo de hidrógeno del alcano es reemplazado por uno de cloro.

$$R{-}H + Cl_2 \xrightarrow{\text{luz o calor}} R{-}Cl + Cl{-}H$$

Esta reacción de sustitución recibe el nombre de cloración del alcano. El bromo reacciona de manera similar para producir el bromoalcano correspondiente, el iodo es muy poco reactivo y el flúor es tan reactivo que la reacción no puede ser controlada y en general es explosiva. Si existe halógeno en exceso, la reacción puede continuar para formar productos polihalogenados.

$$CH_4 \xrightarrow[-\ ClH]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-\ ClH]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-\ ClH]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-\ ClH]{Cl_2} CCl_4$$

10) Completar las siguientes reacciones: pentano + Br_2 y luz, ciclopentano + Cl_2 y luz RESOLVER.

11) Representar el mecanismo general de la reacción de metano con un halógeno.

Para realizar la halogenación de metano se necesita calor o luz. Cuando se irradia la mezcla de metano y un halógeno (cloro o bromo) con luz, el halógeno absorbe energía activándose e iniciando la reacción. Para explicar estos hechos se ha propuesto un mecanismo de reacción denominado “reacción en cadena”, que consta de tres etapas bien diferenciadas: la etapa de iniciación, la etapa de propagación (puede constar de varios pasos, en cada uno de los cuales las especies radicalarias generan otras especies radicalarias), y la etapa de terminación (donde se consumen las especies radicalarias para dar compuestos estables). En la primera etapa se generan las especies radicalarias. La luz incide sobre la molécula del halógeno y produce la ruptura homolítica del enlace sigma formando dos radicales. Cada radical generado en el paso de iniciación es un átomo de halógeno, y es un intermedio de la reacción.

$$X{-}X \xrightarrow{\text{Luz o calor}} X\cdot + X\cdot$$

En el primer paso de la etapa de propagación, el radical halógeno que contiene gran cantidad de energía colisiona (reacciona) con una molécula del alcano provocándole la ruptura homolítica de un enlace C–H generando HX y otro radical. En el segundo paso el nuevo radical colisiona con una molécula de halógeno, formando un radical halógeno y una molécula de halometano. El radical halógeno reiterará el primer paso, y luego nuevamente ocurrirá el segundo. Como vemos la reacción se produce en cadena, y así un radical halógeno puede generar miles de moléculas de producto. La reacción se produce hasta que se consumen los reactivos o los radicales.

$$H_3C{-}H + \cdot X \longrightarrow \cdot CH_3 + HX$$

$$\cdot CH_3 + X{-}X \longrightarrow CH_3X + \cdot X$$

A medida que la reacción progresa los reactivos se consumen y eventualmente los radicales colisionan entre sí, con lo cual la reacción en cadena finaliza.

$$2\,X\cdot \longrightarrow X_2$$

$$2\,\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

$$X\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3X$$

12) Visualizando el mecanismo de reacción descripto en el problema 10, representar el mecanismo para la reacción de etano con bromo y luz.
RESOLVER.

13) a) ¿Qué es un cicloalcano, b) ¿cuál es su fórmula general? e indique algunos ejemplos con su correspondiente nomenclatura.
RESOLVER.

14) ¿Por qué los cicloalcanos son más reactivos que los alcanos?

La reactividad de los cicloalcanos es fuertemente dependiente de la forma del anillo, ya que los anillos más pequeños tienen mayor tendencia a abrirse. El ciclopropano adiciona Cl_2 para producir un derivado dihalogenado acíclico, el 1,3-dicloropropano.

$\triangle + Cl_2 \longrightarrow Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl$

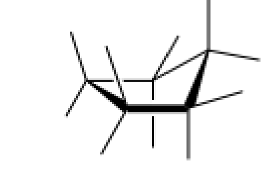
Los cicloalcanos con más de cuatro átomos de carbono son más estables. No experimentan la apertura del anillo por reacciones de hidrogenación o halogenación, sino la sustitución.

$\text{ciclopentano} + Br_2 \xrightarrow{\text{Luz}} \text{bromociclopentano (Br, H)} + HBr$

La diferente reactividad de estas moléculas fue estudiada por Adolf von Baeyer quien formuló la llamada teoría de las tensiones. Esta teoría considera que todos los átomos de carbono del ciclo se encuentran en el mismo plano.

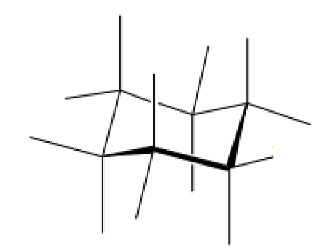
Como sabemos, la geometría en torno a un átomo de carbono sp^3 es tetraédrica con ángulos internos de 109,5º. Baeyer postuló que cualquier otro valor para este ángulo causa una tensión en la molécula. En el caso del ciclopropano (triángulo equilátero) los ángulos internos en la molécula son de 60º, es decir que la formación de este anillo supone una diferencia de 49,5º (109,5º menos 60º) con respecto al ángulo interno más estable. El anillo se encuentra tensionado y en consecuencia la molécula es muy reactiva y tiende a abrirse para recuperar el ángulo normal de 109,5º. En el ciclobutano, el ángulo interno de la molécula es de 90º y la diferencia angular (y la tensión) es 19º por lo cual, de acuerdo con la teoría de Baeyer, el ciclobutano es algo más estable que el ciclopropano.

El ciclopentano es mucho más estable, la desviación del ángulo interno es de sólo 1º. La molécula es casi plana, su conformación más estable (en tres dimensiones) se asemeja a un sobre plegado: cuatro átomos están en el mismo plano y el quinto, fuera de él.



Ciclopentano en conformación *sobre*

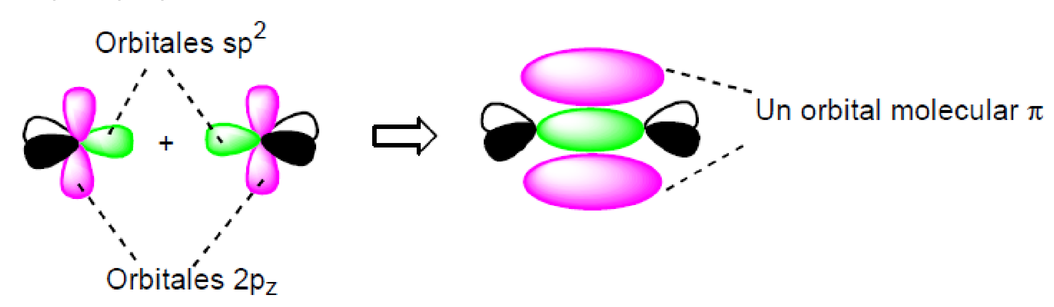
El ciclohexano, con una geometría hexagonal (según la teoría de Baeyer con ángulos de 120º), debería ser menos estable que el ciclopentano. Sin embargo, es muy estable, tan estable como el ciclopentano. El científico Sachse justificó esta estabilidad suponiendo que los ciclos de seis y más átomos de carbono, no son necesariamente planos y presentan conformaciones sin tensión, en los que todos los ángulos de valencia conservan su valor normal. Para el ciclohexano existen dos tipos de conformaciones posibles en las cuales no hay tensión, se caracterizan por presentar cuatro átomos en el mismo plano. Se denominan conformaciones bote y silla; ésta última es la más estable.



Ciclohexano en conformación ***silla***

15) ¿Por qué los alquenos presentan isomería geométrica y los alcanos no? Justifique adecuadamente.

El enlace C=C está constituido por un enlace σ y uno π. Los electrones del enlace π también se localizan entre ambos átomos de carbono, pero a ambos lados del plano del esqueleto de enlaces σ. Debido a la presencia de un enlace doble C=C aparece una una zona rígida, con impedimento a la libre rotación del enlace doble, en contraposición con lo observado en los enlaces simples que permiten la libre rotación.



Estructura del enlace

Por eso los extremos de la molécula de etileno no pueden torcerse entre sí (rotar), ya que se requeriría la ruptura del enlace π. Este es el origen de la isomería geométrica.

16) Indicar cuál de los siguientes compuestos presenta isomería geométrica justificando adecuadamente. Representarlos indicando la configuración *cis o trans* y E o Z en los casos que corresponda: a) eteno, b) propeno, c) 1-buteno, d) 2-buteno, e) 2-penteno.
RESOLVER.

17) En vista del mecanismo de reacción descrito en el libro de cátedra (capítulo 7, página 112 y 113): a) Explicar la mayor reactividad de los alquenos si se los compara con los alcanos; b) Representar el mecanismo de adición electrofílica para la reacción de 2-buteno con bromuro de hidrógeno.
RESOLVER.

18) En la reacción de cloruro de hidrógeno con 1-buteno se esperaría la formación de dos productos, sin embargo, solo se forma el 2-clorobutano. Justifique esa respuesta.

Cuando un alqueno no es simétrico, existiría la posibilidad de la formación de isómeros, por ejemplo, en el 1-buteno la adición de cloruro de hidrógeno podría producirse generando 1-clorobutano y 2-clorobutano.

El químico ruso Vladimir Markovnikov observó que las reacciones de adición de ácidos halogenhídricos se producían siempre de la misma manera, y postuló un enunciado que expresa que el protón se adiciona al doble enlace de un alqueno uniéndose al carbono que contenga mayor número de átomos de hidrógeno (Regla de Markonikov).

En la actualidad se conoce la justificación de dicha regla. Los electrófilos se adicionan al doble enlace generando el carbocatión más estable, el producto que se obtiene es el que se origina a partir del carbocatión terciario.

$H_2C=CH-CH_2CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$ $H_3C-\overset{+}{C}H-CH_2CH_3 \xrightarrow{Cl^-} H_3C-CH(Cl)-CH_2CH_3$

$H_2\overset{+}{C}-CH_2-CH_2CH_3$

carbocatión primario
(menos estable)
no se forma

19) Los alquenos no pueden reaccionar directamente con agua, ya que el agua al ser un nucleófilo no reacciona con los electrones π. Sin embargo, si se agrega un catalizador ácido, se obtiene un alcohol. Se emplean ácidos fuertes como el H_2SO_4 o el H_3PO_4; y para desplazar el equilibrio hacia la formación del alcohol se suele agregar un exceso de agua a la reacción. Representar el mecanismo de reacción entre el 1-bromopentano y agua en presencia de H_2SO_4.
RESOLVER.

20) Completar las siguientes reacciones: a) ciclohexeno con bromo en tetracloruro de carbono, b) 1-hexeno con bromo en agua, c) 2-buteno con ioduro de hidrógeno en tetracloruro de carbono, d) ciclooctatetraeno con cloruro de hidrógeno en cloroformo, e) 2-metil-2-penteno con hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio sobre carbono (describa el mecanismo de esta ultima reacción de adición).
RESOLVER.

21) Indicar los productos de la reacción de ciclohexeno con $KMnO_4$ en medio alcalino y frío y en medio ácido justificando su respuesta.

La oxidación de alquenos es mucho más factible que en el caso de alcanos, ya que los agentes oxidantes pueden atacar fácilmente a los electrones π. Estas reacciones son de gran

valor para la caracterización de enlaces dobles. El $KMnO_4$ es un oxidante fuerte, por dicha razón es necesario utilizarlo en soluciones diluidas, frías y en medio neutro o alcalino débil. Cuando la reacción con alquenos (o alquinos) ocurre, el color violeta del ión permanganato se desvanece y aparece un precipitado de color marrón de dióxido de manganeso. Los alcanos y los compuestos aromáticos no reaccionan en dichas condiciones.

KMnO4
-OH/10ºC
OH
OH
(+ MnO2↓)

Por su parte, cuando los alquenos reaccionan con permanganato de potasio, pero en caliente, tanto en medios alcalino o ácido, se produce una sobreoxidación llamada “ruptura oxidativa”. Los alquenos se oxidan en medio alcalino formando sales de ácidos carboxílicos; al acidificar el producto de la reacción, se forman los correspondientes ácidos carboxílicos. Si bien en general los enlaces C–C son estables y fuertes, en este caso se corta el enlace C1–C2 porque es el más débil, debido al efecto inductivo de ambos átomos de O en el intermedio.

KMnO4
-OH
OH
OH
KMnO4
-OH/100ºC
COO−
COO−

22) La descomposición oxidativa de los alquenos se puede emplear para localizar la posición de los enlaces dobles. Indicar los productos de la reacción entre 2-metil-2-buteno y $KMnO_4$ en medio ácido.

H
H3C
C=C
CH3
CH3
1) KMnO4
2) H+
HO
H3C
C=O
+
O=C
CH3
CH3

Notemos que las funciones cetona y carboxilo se forman con los átomos de carbono que participaban del enlace doble. Entonces, a partir de las estructuras de los productos de la oxidación, consideramos sus esqueletos y los unimos con un enlace doble:

H3C
H3C
C
C—CH3

Por lo cual, el compuesto original era el siguiente:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$$

23) Las feromonas son sustancias que los animales segregan y que producen una reacción específica en el comportamiento de los otros miembros de su espacie. El áfido del durazno verde es repelido por su propia feromona defensora. Esta feromona de alarma se ha aislado y se ha demostrado que tiene la fórmula molecular $C_{15}H_{24}$. Al someterse a hidrogenación catalítica adsorbe cuatro moles de hidrógeno y produce 2,6,10- trimetildodecano. Cuando se le somete a la oxidación con $KMnO_4$ en medio ácido produce dos moles de dióxido de carbono y un mol de propanona, ácido 4-oxopentanoico y 2-oxopentanodioico. Sin tener en cuenta la isomería *cis*-trans, proponer una estructura para la feromona de alarma del áfido del durazno verde.
RESOLVER.

24) a) ¿Qué son los dienos? b) Describir brevemente la estructura del caucho. c) ¿Qué es el látex? d) ¿En qué consiste el proceso de vulcanización?

Los compuestos insaturados con dos dobles enlaces reciben el nombre de dienos y pueden clasificarse en dienos acumulados (también llamados alenos) (cuando los dobles enlaces son consecutivos); dienos aislados (cuando los dobles enlaces se encuentran separados por dos o más enlaces simples), y dienos conjugados (cuando los dobles enlaces están separados por un enlace simple).

$$H_2C{=}C{=}C(CH_2CH_3)_2 \qquad H_2C{=}C(CH_3){-}C({=}CH_2){-}CH_2{-}CH_3 \qquad H_2C{=}C(CH_3){-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$$

Acumulado — Conjugado — Aislado

El caucho, es un producto relacionado con los dienos conjugados. Se obtiene a partir de varias euforbiáceas, mayormente de Hevea brasiliensis, así como de otras especies de Hevea, en forma de un látex (coloide con alrededor de 33% de “hidrocarburo del caucho”). El análisis de su composición ha mostrado que el hidrocarburo del caucho es un polímero formado por la unión de gran cantidad de moléculas de isopreno, en largas cadenas de cis-1,4-poliisopreno.

Isopreno

El látex, recolectado a partir de cortes efectuados en la corteza de los árboles, se purifica obteniéndose un producto blando, resistente, plástico e impermeable. Este caucho virgen es un polímero cuyo peso molecular que oscila entre 180000 y 400000. Podemos representar parcialmente su estructura molecular como

cis-1,4-poliisopreno

Cuando se agrega azufre (2-3 %) al caucho y se los calienta, se forma un compuesto con menor elasticidad, mayor resistencia mecánica, y que soportaba mejor la acción del calor y la oxidación. Este proceso se denomina vulcanización. En esta reacción, el azufre forma enlaces disulfuro y trisulfuro entre las cadenas del caucho natural, aumentando el entrecruzamiento de las mismas y disminuyendo la cantidad de enlaces dobles presentes.

poliisopreno azufre

poliisopreno entrecruzado

25) En 1928 dos químicos alemanes: Otto Diels y Kurt Alder, descubrieron una reacción que desde entonces lleva su nombre (reacción de Diels-Alder). La reacción fue de gran utilidad para la síntesis de distintos compuestos, de tal forma que dichos investigadores recibieron el Premio

Nobel de Química en 1950. Un ejemplo, lo constituye la reacción de etileno (llamado dienófilo) con butadieno (dieno).

Butadieno + etileno (eteno) → ciclohexeno

Dos insecticidas estables cuyo uso ha provocado controversias son el *Aldrin* y el *Dieldrin*. La Agencia de Protección Ambiental ha recomendado descontinuar el uso de dichos insecticidas debido a sus posibles efectos laterales perjudiciales y a que no son biodegradables.

Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, H_2C — Aldrin

Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, H_2C, O — Dieldrin

Mostrar cómo puede llevarse a cabo la síntesis de Aldrin, siguiendo el procedimiento llevado a cabo por dichos investigadores.

El *Aldrin* se fabrica por reacción de Diels-Alder del hexaclorociclopentadieno y el norbornadieno, de acuerdo al siguiente esquema de reacción:

Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl + norbornadieno —*Diels-Alder*→ Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, H_2C

26) El *clordano* es un plaguicida utilizado durante muchos años, es altamente tóxico para los humanos y para los animales como fue reportado por FAO y OMS. Es persistente y bioacumulativo en el medio ambiente, con potenciales efectos adversos para el hombre y para el medio ambiente por la continua exposición a largo plazo a través del agua, alimentos y otras fuentes. De particular preocupación es su demostrada respuesta carcinogénica en roedores de laborato-

rio y su potencial impacto para la salud humana a causa de la contaminación medioambiental en la cadena alimentaria. Demostrar cómo se lo sintetiza a partir de ciclopentadieno, reacciones de Diels-Alder y halogenaciones.

Clordano

RESOLVER.

27) Desde los tiempos muy remotos el hombre ha aislado compuestos orgánicos de plantas. Calentando algunos materiales vegetales y sometiéndolos a una destilación con vapor es posible obtener mezclas de compuestos conocidos como aceites esenciales. Estos compuestos han tenido diversos usos, en particular como aditivos de alimentos, fabricación de perfumes y se han aplicado desde los albores de la medicina. Los componentes más importantes (lo veremos más adelante) son compuestos conocidos como terpenos y terpenoides. Un ejemplo es el limoneno, un dieno cíclico que se encuentra presente en la cáscara de naranja (y que le da su olor característico). Proporcione las fórmulas estructurales de los productos que esperaría obtener por reacción de limoneno con exceso de los siguientes reactivos: a) $KMnO_4$ en frío y en medio alcalino, b) $KMnO_4$ en caliente y en medio ácido, c) Hidrógeno en presencia de un catalizador de platino, d) bromo disuelto en tetracloruro de carbono.

Limoneno

RESOLVER.

28) Justifique la mayor o menor reactividad del etino (acetileno) en relación al eteno (etileno) para reacciones de adición electrofílica.

Las reacciones de adición que hemos descripto en la sección de alquenos, también las verifican los alquinos. Las reacciones se producen a menor velocidad, y esto se relaciona con la

estabilidad de los carbocationes que se forman como intermediarios. Los halógenos como el bromo se adicionan generando un compuesto tetrabromado.

$$HC\equiv CH \xrightarrow{Br_2} HBrC=CBrH \xrightarrow{Br_2} H-CBr_2-CBr_2-H$$

29) El acetileno (etino) se produce en gran escala a partir del petróleo. Su reacción de combustión genera elevadas temperaturas, por lo que se emplea como combustible en el soplete oxiacetilénico, con el cual se alcanzan temperaturas de hasta 3500ºC. Esta propiedad se aplica para la soldadura autógena y para el corte de láminas de hierro y acero, entre otros metales. Completar las siguientes reacciones de adición electrofílica del acetileno con: a) 1 mol de iodo, b) 2 moles de cloro, c) 1 mol de hidrógeno y un catalizador (llamado "catalizador de Lindlar") a base de Pt, Pd o Ni, d) 1 mol de bromuro de hidrógeno y e) 2 moles de cloruro de hidrógeno.
RESOLVER.

30) El átomo de hidrógeno que está unido a un átomo de carbono hibridado sp, es ligeramente ácido y puede ser removido por una base fuerte. Justifique la mayor acidez de los alquinos terminales en comparación a los alquenos y los alcanos.

La diferencia en acidez entre alcanos, alquenos y alquinos, puede racionalizarse considerando la hibridación del átomo de carbono. Un alquino tiene átomos de carbono hibridados sp, es decir un orbital con mayor carácter s y menos de p, que el caso de un alqueno (sp^2) o un alcano (sp^3). Los orbitales s se encuentran más cercanos al núcleo que los orbitales p. Por lo tanto, el par de electrones no compartidos del ion acetiluro (sp) está más cerca del núcleo que en cualquiera de los otros, lo que estabiliza más al anión, entonces el ácido es algo más fuerte que los alquenos.

31) Explicar por qué el acetileno y el 2-butino reaccionan de diferente manera con $AgNO_3$ y con Cu_2Cl_2 amoniacal. Escriba las ecuaciones que correspondan.
RESOLVER.

31) Representar al menos tres reacciones características de alquinos sobre los triples enlaces que contiene la molécula de capillin (1,3-pentadiin-fenil cetona), un compuesto natural con actividad fungicida muy potente aislado del aceite esencial de diferentes especies de *Artemisia,* extenso género de plantas herbáceas o arbustivas de la familia de las compuestas.
RESOLVER.

32) Completar en el siguiente cuadro la reactividad esperada de los compuestos dados frente a los reactivos que se indican y plantear las ecuaciones que interpreten las reacciones que tienen lugar:

	Hexano	Propeno	Acetileno	2-Pentino
Br_2, luz				
Br_2,oscuridad				
$KMnO_4$ / OH^-				
$KMnO_4$ / H^+				

RESOLVER.

CAPÍTULO 6
Hidrocarburos Aromáticos y Heterociclos Sencillos

Contenidos

Hidrocarburos aromáticos Estructura del benceno. Aromaticidad: la regla de Huckel. Nomenclatura. Sistemas de anillos condensados. Propiedades Químicas. Reacciones de sustitución electrofílica. Mecanismo de la Sustitución Electrofílica Aromática. Sulfonación. Halogenación. Nitración. Alquilación de Friedel-Crafts. Acilación de Friedel-Crafts. Sustitución electrofílica aromática en bencenos monosustituídos: reactividad y orientación. Compuestos heterocíclicos sencillos. Estructura y clasificación de los compuestos heterocíclicos. Heterociclos aromáticos de 6 átomos. Heterociclos aromáticos de 5 átomos.

Problemas

1) Representar la estructura de los siguientes hidrocarburos aromáticos: a) 1,2,3-trimetil benceno, b) 1-metilnaftaleno, c) 6-metil-2-naftaleno, d) 1-etil-2-propilantraceno, e) 4-metilpiridina, f) 2-quinoleina, g) N-metilpirrol, h) 2-etiltiofeno, i) 1-metilfurano, j) 3-butilindol.
RESOLVER.

2) Representar las reacciones de benceno en los casos que sucedan con a) bromo en tetracloruro de carbono, b) $KMnO_4$, c) H_2/Ni y d) H_2O. Justifique la diferencia encontrada comparándola con la química de los alquenos.

La molécula de benceno es muy insaturada, y podría esperarse que reaccionara de acuerdo con esta característica. Por ejemplo, podría esperarse que el benceno decolorara al bromo en tetracloruro de carbono al adicionar bromo, que al oxidarse decolorara una solución acuosa de permanganato de potasio, que adicionara hidrógeno fácilmente en presencia de un catalizador y que adicionara agua en presencia de ácidos. El benceno no reacciona de ninguna de estas maneras. El benceno sí adiciona hidrógeno en presencia de niquel finamente dividido a altas temperaturas y altas presiones. El benceno reacciona con bromo, pero solo en presencia de una sal de hierro, pero por reacción de sustitución no de adición. Estas evidencias experimentales sugieren que por un lado el benceno es menos reactivo y por ende más estable que los

alquenos y por otra que los seis hidrógenos del benceno son equivalentes, de manera que la sustitución de cualquiera de ellos con algún reactivo específico forma el mismo producto.

1) Explicar cómo se puede justificar la estructura particular del benceno utilizando: a) resonancia, b) esquema orbital.

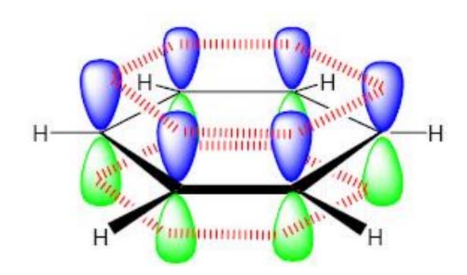
a) August Kekulé propuso la primera estructura para la molécula de benceno. En ella, los seis átomos de carbono están unidos formando un hexágono regular y para completar la valencia de los carbonos sugirió que el anillo se completara por tres enlaces dobles conjugados. Kekulé propuso que los enlaces simples y dobles se intercambiaban de manera tan rápida que sería imposible llevar a cabo reacciones de adición al enlace doble tal cual lo hacen los alquenos y los alquinos.

En realidad, las estructuras de Kekulé representan dos estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia del benceno, y difieren solamente en la posición de los electrones como puede observarse en la figura.

Experimentos de difracción de rayos X apoyan esta estructura. La molécula de benceno es plana, y cada átomo de carbono ocupa los vértices de un héxagono regular. La longitud de cada uno de los seis enlaces carbono-carbono es 1.39 Å, una longitud intermedia entre un enlace simple y uno doble.

b) La teoría de los orbitales moleculares nos dice que cada átomo de C que está unido a otros tres átomos (dos carbonos y un hidrógeno), presenta hibridación sp2. Dos orbitales sp2 de cada carbono se solapan con orbitales iguales de los carbonos adyacentes para formar los enlaces sigma del anillo hexagonal. El tercer orbital sp2 de cada carbono se solapa con el orbital 1s de un átomo de hidrógeno para formar los enlaces sigma C–H. En un plano perpendicular al de los tres orbitales sp2, cada carbono presenta un orbital p con un electrón.

Los orbitales p de los seis átomos de carbono se solapan lateralmente y forman orbitales π. Los lóbulos del orbital π más estable son nubes electrónicas a ambos lados del plano que contiene los átomos.



4) a) ¿Cuáles son las condiciones para que un compuesto presente aromaticidad? ¿Qué es la regla de Hückel? b) En base a ella indique diferentes ejemplos de compuestos aromáticos y no aromáticos. c) Represente las estructuras de los compuestos mencionados.

a) En los comienzos se suponía que las propiedades químicas características del benceno se manifestarían en todos los polienos cíclicos, es decir, en todos aquellos que tuvieran dobles y simples enlaces alternados. Sin embargo, ni el ciclobutadieno ni el ciclooctatetraeno presentan las reacciones típicas de los compuestos aromáticos. Por ejemplo, el bromo se decolora en contacto con estos compuestos, y el permanganato oxida sus dobles enlaces. Por lo tanto, para que un compuesto sea aromático debe cumplir ciertas condiciones: tener una estructura cíclica con conjugación cerrada (continua), la estructura tiene que ser plana, para que el solapamiento de los orbitales sea efectivo y debe cumplir la regla de Hückel, que dice: Para que un compuesto sea aromático, el número de electrones π en el sistema cíclico tiene que ser 4n+2, siendo n un número real.

b) A continuación, veamos diferentes ejemplos: benceno: 6 electrones (aromático), ciclobutadieno: 4 electrones (no es aromático), ciclooactadieno: 4 electrones (no es aromático), tolueno: 6 electrones (aromático), ciclopentadieno: 4 electrones (no es aromático)
RESOLVER.

5) ¿Qué son los anillos aromáticos condensados o fusionados? Represente algunos ejemplos.
RESOLVER.

6) ¿Por qué el benceno participa de reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática a diferencia de los alquenos que adicionan en sus dobles enlaces?

Sabemos que un híbrido de resonancia es siempre más estable que cualquiera de sus estructuras contribuyentes. La energía de estabilización de una molécula (o energía de resonancia) es la diferencia de energía entre el valor experimental medido para el compuesto real, y la energía calculada para la estructura contribuyente más estable. El ben-

ceno, debido a su estructura aromática, posee una energía de resonancia de 36 Kcal/mol, que representa un valor considerable. Como consecuencia de esto, el benceno y sus derivados reaccionan de tal manera de conservar su estructura aromática y por consiguiente su estabilización debida a la resonancia. Las reacciones características de los compuestos aromáticos son las de sustitución electrofílica aromática (SEA). En esta reacción entre el compuesto aromático y un electrófilo, se produce el reemplazo de uno de los átomos de hidrógeno del anillo aromático (que es expulsado como ión hidrógeno) por el electrófilo reactivo, de acuerdo al siguiente esquema general de reacción:

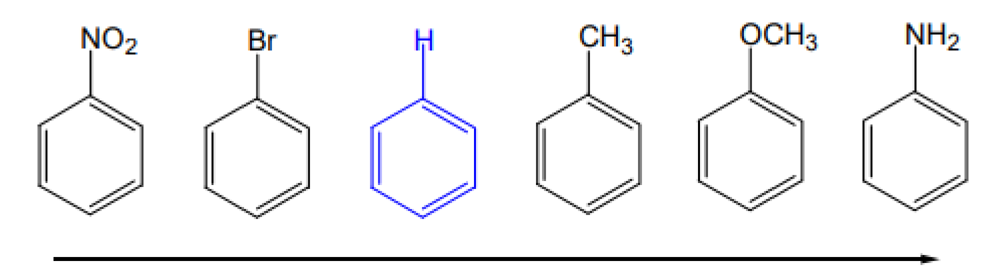
H + E^+ ⟶ E + H^+

7) Visualizando en el libro de cátedra (página 139) el mecanismo de la reacción de SEA entre un electrófilo (E^+) y el benceno representarlo detalladamente para la síntesis de cumeno (isopropilbenceno). El cumeno, es un líquido incoloro y volátil con un olor similar a la nafta. Es un componente natural del petróleo crudo. Casi todo el cumeno (aproximadamente un 98%) se consume como un intermediario químico en la producción de fenol y acetona, dos sustancias químicas que se utilizan ampliamente para la fabricación de plásticos y en cantidades menores se utiliza como solvente durante la fabricación de pinturas, lacas y esmaltes.
RESOLVER.

8) Complete las siguientes reacciones de SEA sobre el anillo de benceno con: a) cloro en presencia de tricloruro de aluminio, b) bromo en presencia de tribromuro de hierro, c) mezcla sulfonítrica, d) ioduro de metilo en presencia de tricloruro de hierro y e) cloruro de etanoilo en presencia de cloruro de aluminio.
RESOLVER.

9) ¿Cómo influye la presencia de un sustituyente en el anillo de benceno sobre la reactividad de la nueva molécula comparada al benceno para una SEA?

Los siguientes compuestos se han ordenado según su facilidad para experimentar la nitración (es decir, según su velocidad para reaccionar). Se observa el siguiente orden de reactividad.



Si se toma al benceno como referencia, se puede observar que algunos sustituyentes (como el $–NH_2$ y el $–CH_3$) aceleran la reacción de sustitución electrofílica aromática, mientras que otros sustituyentes como el –Br o el $–NO_2$ la retardan. Este comportamiento puede justificarse por la capacidad donadora o atractora de electrones del sustituyente.

Si la velocidad de la reacción depende de la facilidad con que el anillo ataca al electrófilo, entonces los sustituyentes que ceden electrones al anillo acelerarán la reacción, mientras que los sustituyentes que le sustraen electrones disminuyen la densidad electrónica del anillo y por lo tanto, disminuirán la velocidad de la reacción. Los efectos inductivos y de resonancia que ya conocemos son los responsables de esas diferencias de comportamiento causadas por los sustituyentes.

10) ¿Cómo influye la presencia de un sustituyente en el anillo de benceno sobre la orientación (entrada del E^+ en posición o, m y p respecto al sustituyente)

Los sustituyentes que ya se encuentran presentes en un anillo aromático, condicionan la posición que ocupará preferencialmente el nuevo sustituyente. Por ejemplo, en la nitración del tolueno se forman dos productos mayoritarios, por la sustitución en sus posiciones orto y para.

CH_3 —HNO_3/H_2SO_4→ CH_3, NO_2 (59%) + CH_3, NO_2 (37%) + CH_3, NO_2 (3%)

Por otro lado, la nitración de nitrobenceno conduce principalmente a la formación del isómero meta.

NO_2 —HNO_3/H_2SO_4→ NO_2, NO_2 (7%) + NO_2, NO_2 (0 %) + NO_2, NO_2 (73%)

Este tipo de comportamiento se observa en todas las reacciones de sustitución electrofílica aromática (cloración, bromación, sulfonación). En general los grupos se pueden clasificar en

dos categorías: algunos grupos son orientadores a las posiciones orto y para, y otros son orientadores a la posición meta.

11) Justifique mediante estructuras de resonancia y/o efectos inductivos la mayor o menor velocidad y la posición de ataque de un electrófilo en la anilina. ¿En qué otros sistemas se presenta este tipo de comportamiento?

En dicho caso, el par electrónico no compartido del nitrógeno conjugado al anillo se deslocaliza en él dejando por un lado el ciclo con mayor densidad electrónica negativa (más reactivo para el ataque del electrófilo) y por otro lado las cargas negativas se deslocalizan particularmente en las posiciones orto y para, haciendo de que la reacción sea regioselectiva hacia dichas posiciones.

Este tipo de comportamiento se observa en grupos funcionales que poseen electrones no compartidos sobre el átomo directamente unido al anillo aromático, como por ejemplo los halógenos, las aminas, los fenoles y éteres:

12) De las hembras de dos especies de garrapatas se ha aislado el 2,6-diclorofenol, donde aparentemente sirve como atrayente sexual en dichas especies. Justificar por medio de estructuras de resonancia la posición de ataque de un electrófilo en dicho compuesto.
RESOLVER.

13) La acetofenona (fenil metil cetona) es la materia prima para la síntesis de diversos productos farmacéuticos y para la elaboración de fragancias que se asemejan a la almendra, la cereza, el jasmín y las frutillas. Justificar por medio de estructuras de resonancia la posición de ataque de un electrófilo en dicho compuesto.
RESOLVER.

14) El *p*-diclorobenceno es un insecticida muy utilizado en el hogar como matapolillas y en pastillas para inodoro. Para dicho compuesto: a) Representar y nombrar sus isómeros de posición. b) Predecir si el anillo aromático del benceno está activado o desactivado para una SEA. c) Representar la reacción del mismo frente al bromo en presencia y en ausencia de bromuro de aluminio.
RESOLVER.

15) ¿Qué productos esperaría obtener de la nitración del benzoato de fenilo? Justifique
RESOLVER.

16) Representar los siguientes compuestos e indicar por medio de una flecha las posiciones que sufrirán con más facilidad la sustitución electrofílica en dichos compuestos. a) *m*-cresol, b) *p*-nitrotolueno, c) 3-nitroclorobenceno, d) 2-metilfenol.
RESOLVER.

17) ¿Qué es un compuesto heterocíclico y cómo se los clasifica?

Las moléculas de los compuestos heterocíclicos contienen al menos un anillo, con al menos un átomo que no es de carbono. Llamaremos “heterociclo” a un anillo con estas características. El átomo diferente a C, se denomina heteroátomo. Los heteroátomos más comunes en los compuestos naturales, son el N, el O y el S. Podemos clasificar los compuestos heterocíclicos en dos grandes grupos: 1) Los heterociclos no aromáticos, que son similares a compuestos que serán estudiados más adelante. Si tienen N son aminas cíclicas, si tienen O son éteres cíclicos y si tienen S son tioéteres. 2) Los heterociclos aromáticos tienen estructuras moleculares similares a la del benceno.

18) Buscar ejemplos en la bibliografía de compuestos heterocíclicos, clasificarlos en aromáticos y no aromáticos. Para los aromáticos verificar que se cumpla la regla de Huckel.
RESOLVER.

19) La piridina es un compuesto heterocíclico de seis miembros conteniendo un átomo de nitrógeno. Está presente como parte de la estructura de numerosos compuestos, podemos mencionar entre ellos la nicotina, alcaloide presente en las hojas de tabaco, que fue usada como plaguicida debido a su alta toxicidad. También está en el ácido nicotínico, una de las vitaminas del complejo B (B3), hidrosoluble, que previene la pelagra, enfermedad por avitaminosis que se caracteriza por el desarrollo de piel sumamente áspera. Dibujar su estructura mediante la representación orbital.

La estructura de la piridina es análoga a la de un benceno al que se ha cambiado un CH por un N. También como el benceno, la piridina presenta un orbital π que cubre todo el anillo y contiene 6 electrones. En la Figura se representa la formación del orbital aromático de piridina.

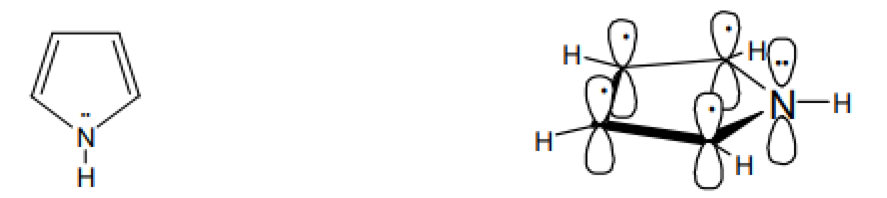
En la estructura de orbitales, todos los átomos del anillo (incluido el N) tienen hibridación sp^2, por lo tanto, poseen un orbital p no mezclado, en el cual cada C y el N ubican un

electrón. El N además ubica dos electrones en un orbital sp^2 dirigido hacia fuera del anillo. El átomo de N lleva el número 1 y a continuación se numera el resto del anillo. Los C vecinos al N se llaman también “carbonos alfa” (C2 y C6), los C3 y C5 se llaman “carbonos beta” y el C4, “carbono gamma”.

20) Representar las estructuras contribuyentes de resonancia de la piridina y extraer conclusiones en cuanto a su reactividad y orientación frente al ataque de un electrófilo y su basicidad. Indique al menos tres ejemplos de dichas reacciones.
RESOLVER.

21) Representar la estructura y la representación orbital del pirrol, un compuesto heterocíclico nitrogenado de cinco miembros presente como subestructura en moléculas de tipo porfirina como por ejemplo la clorofila.

El pirrol presenta un orbital que cubre todo el anillo y contiene 6 electrones π, por lo cual el pirrol es un compuesto aromático. También como en el caso de la piridina, en esta estructura de orbitales todos los átomos del anillo (incluido el N) tienen hibridación sp^2, por lo tanto, cada C ubica un electrón en el orbital p no mezclado, y el N que está unido a tres átomos, ubica sus dos electrones restantes. De esta forma los cinco átomos aportan los 6 electrones.



22) Representar, de manera análoga a la anterior, la estructura y la representación orbital del furano, un compuesto heterocíclico oxigenado de cinco miembros, el cual se utiliza principalmente en la producción de lacas, como disolventes para resinas y en la síntesis de productos químicos para la agricultura (insecticidas, estabilizantes y productos farmacéuticos).
RESOLVER.

23) Representar la formulación de resonancia para el furano e indicar que consecuencias trae aparejada en la sustitución electrofílica aromática y en la basicidad del compuesto.

En la formulación de la resonancia vemos que en la estructura de Lewis inicial no hay enlaces dobles entre el N y sus C vecinos. La resonancia se representa a partir del N, cuyo par de electrones no compartido es dirigido hacia la porción carbonada del anillo; en consecuencia, en la siguiente estructura contribuyente tanto el N como el C3 tienen carga formal. La representación de las estructuras contribuyentes restantes, deslocaliza la carga negativa en el anillo.

Si representamos el híbrido de resonancia como el promedio ponderado de las estructuras contribuyentes, podremos comprobar que el N tiene el par de electrones no compartidos comprometidos en la resonancia. Entonces, en la molécula de pirrol el N no es básico. Además, podemos ver que la distribución de cargas parciales deja al N con δ+ y a todos los C, con δ-. Esta distribución de cargas originadas en la resonancia, confiere propiedades también particulares al pirrol. Tiene un anillo extraordinariamente activado para las reacciones de S.E.A., aún más que el fenol; pero los electrófilos lo atacan selectivamente en uno de los C alfa. Como vemos, la formulación de la resonancia de la molécula no es, en este caso, una buena herramienta para deducir su reactividad.

24) El tiofeno es un heterocíclico similar al pirrol y el furano pero que contiene azufre. Se lo obtiene a partir del petróleo. Los tiofenos son importantes compuestos heterocíclicos que son usados ampliamente como ingredientes en muchos agroquímicos y medicamentos. El anillo de benceno de un compuesto biológicamente activo puede ser muchas veces reemplazado por un tiofeno sin pérdida de actividad biológica. Esto se observa, por ejemplo, en las drogas antiinflamatorias no esteroideas como el *lornoxicam*, el análogo de tiofeno del *piroxicam*. Indicar los productos de SEA del tiofeno con a) bromo, b) ácido nítrico y c) trióxido de azufre.
RESOLVER.

25) Buscar las estructuras de los siguientes plaguicidas e indicar para cada uno el tipo de nitrógeno (pirrólico o piridínico) encontrado en el anillo heterocíclico. Seleccione dos casos e indique la reacción de los mismos con una solución acuosa de HCl. a) *picrorán*: un herbicida selectivo para gramíneas que actúa sobre malezas de hoja ancha. b) *tebutiuron*: un herbicida selectivo para control de cultivos de papa y soja que actúa sobre malezas de hoja ancha y angosta. c) *atrazina*: un herbicida para maíz, sorgo y caña de azúcar que controla la mayoría de las malezas. d) *aminotriazol*: un herbicida empleado para el control de malezas arbustivas en árboles frutales. e) *pirazosulfón*: un herbicida utilizado para el control de malezas dicotiledóneas y empleado para cultivos de arroz. f) *TCMTB*: compuesto utilizado como fungicida para el tratamiento de suelo y semillas. g) *tiobendazol*: es un fungicida con efecto preventivo y curativo, para el tratamiento de enfermedades de follaje y raíces, y desinfección de semillas y frutos empleado en tomate y girasol.
RESOLVER.

CAPÍTULO 7
Derivados halogenados

Contenidos

Derivados halogenados de hidrocarburos. Propiedades físicas de los haluros de alquilo. Propiedades químicas de los haluros de alquilo. Reacciones de sustitución nucleofílica y eliminación. Compuestos organometálicos. Algunos haluros de interés.

Problemas

1) Explicar qué es un derivado halogenado, e indique algunos ejemplos de su aplicación.

Los derivados halogenados de hidrocarburos o haluros son compuestos orgánicos que contienen uno o más átomos de halógeno en su molécula. Se los encuentra con muy poca frecuencia en la naturaleza. La mayoría de los derivados halogenados han tenido numerosas aplicaciones como: disolventes, plaguicidas, refrigerantes, líquidos para extinguir el fuego y para limpieza de diferentes tipos de materiales. En general son compuestos peligrosos para la salud y también para el medio ambiente. Especialmente los compuestos con elevado contenido de halógenos son contaminantes importantes, ya que como son poco reactivos, requieren mucho tiempo para degradarse.

2) Representar la estructura de cada uno de los siguientes compuestos: a) un fluoruro de alquilo primario, b) un cloruro de alquilo secundario, c) un bromuro de alquilo terciario, d) un ioduro de arilo, e) un cloruro de vinilo, f) un bromuro de bencilo, g) un ioduro de alilo, h) un derivado gem dihalogenado, i) un derivado vic dihalogenado, j) un cloruro de fenilo, k) cloroformo, i) perfluorobenceno.
RESOLVER.

3) Escribir la estructura del único haluro terciario que posee formula molecular $C_5H_{11}Cl$ y nómbrarlo por nomenclatura IUPAC.

Para que el haluro sea terciario, el átomo de cloro debe estar unido a un carbono que soporta otros tres cabonos, y por lo tanto ningún átomo de hidrógeno, lo que requiere ya de cuatro átomos de carbono. El quinto átomo ha de estar unido a uno de los carbonos enlazados con el carbono central. El compuesto en cuestión es el 2-cloro-2-metilbutano

4) Ordenar según polaridad creciente los siguientes compuestos: a) tetrabromuro de carbono, b) dibromoetano. Justifique.
RESOLVER.

5) La destrucción de la capa de ozono (O_3) estratosférico se ha asociado a la presencia de compuestos polihalogenados generados por el hombre. Describa el fenómeno y que reacciones estudiadas en alcanos se relacionan con dicho fenómeno.

Como hemos indicado, los compuestos polihalogenados son compuestos peligrosos para la salud y también para el medio ambiente. Especialmente los compuestos con elevado contenido de halógenos son contaminantes importantes, ya que como son poco reactivos, requieren mucho tiempo para degradarse.

De estos compuestos, los más volátiles difunden en la atmósfera y alcanzan las capas superiores en pocos años, llegando hasta la región de mayor concentración de ozono (la “capa de ozono”), por acción de la luz ultravioleta generan radicales libres halogeno ($X^{\cdot}$), como hemos visto en el capítulo de alcanos. Los mismos descomponen enorme cantidad de moléculas de O_3 antes de ser degradados. La capa de ozono contiene moléculas de O_2 y de O_3, que participan en las siguientes reacciones:

$$2\,O_3 + UV \rightarrow 3\,O_2$$
$$3\,O_2 + UV \rightarrow 2\,O_3$$

Estas reacciones detienen (“filtran”) en una importantísima parte la radiación UV-C (de baja longitud de onda, y alta energía) proveniente del sol. Si esta radiación no fuera absorbida por el O_3, y entonces alcanzara la superficie terrestre, no permitiría el desarrollo de la vida tal como la conocemos. Esta radiación interactúa con la materia orgánica generando fácilmente radicales que atacarían otras moléculas; en consecuencia, particularmente aquéllas importantes para la vida experimentarían importantes cambios en su estructura. Por ejemplo, un ataque a una molécula del ADN de una especie, que produzca un cambio irreversible en la misma, podrá generar una mutación

Los clorofluorocarbonos (CFC) llamados freones, se utilizan como fluidos refrigerantes, como propelentes en algunos aerosoles, y como solventes para limpieza. Por ejemplo, CCl_3F (“CFC-11”, “Freón 11”, triclorofluorometano), P.E. 24ºC, CCl_2F_2, (“CFC-12”, “Freón 12”, diclorodifluorometano, P.E. 30ºC). Estos compuestos son muy estables (poco reactivos), por lo cual difunden hasta la estratósfera donde se acumulan y descomponen el ozono, lo que ha llevado en varios países a su prohibición.

6) La molécula de DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)etano) fue preparada por primera vez en 1874, pero sus propiedades insecticidas se conocieron recien en la década de 1940, durante la segunda guerra mundial. Se utilizó como pediculicida, y para el control de la fiebre tifoidea. También, se lo ha empleado como plaguicida y como insecticida, principalmente en la exterminación de mosquitos, ya que posee un poder tóxico muy elevado para insectos en general; es tóxico para animales superiores y posiblemente carcinogénico para los humanos. En relación con el mismo indicar: a) su estructura, b) su fórmula molecular, c) indicar si es un compuesto aromático, justificando adecuadamente, d) es una molécula polar (justifique) e) indicar el producto de reacción con NaOH en cantidad estequiométrica, f) ioduro de sodio en acetona (de qué tipo de reacción se trata), g) cloro en presencia de tricloruro de aluminio (de qué tipo de reacción se trata).
RESOLVER.

7) La sustitución nucleofílica del halógeno en los haluros de alquilo, es una reacción de gran importancia en Química Orgánica. En la misma, un nucleófilo eficiente desplaza al halógeno. Representar la ecuación general y mencionar algunos ejemplos.

$$RCH_2{-}X \; + \; HO^- \longrightarrow RCH_2{-}OH \; + \; X^-$$

Nucleófilo		Producto de sustitución	
HO^-	Oxhidrilo	R-OH	Alcohol
RO^-	Alcóxido	R-OR	Éter
NH_3	Amoníaco	$R\text{-}NH_2$	Amina
$R'NH_2$	Amina	R-NHR´	Amina
HS^-	Hidrogenosulfuro (sulfhidrilo)	R-SH	Tiol
$R'S^-$	Alquilsulfuro	R-SR´	Tioéter o sulfuro
I^-	Ioduro	R-I	Ioduro de alquilo
NC^-	Cianuro	R-CN	Nitrilo
$RC{\equiv}C^-$	Alquinuro	$RC{\equiv}CR'$	Alquino

8) El bromuro de metilo es un fumigante que se emplea como desinfectante del suelo y nematicida, además tiene acción herbicida y se lo utiliza para la fumigación de silos y graneros. Es muy tóxico. Los países desarrollados dejaron de usarlo en 2005. En nuestro país se prohibió su uso puro o en formulaciones en las que supere el 70%. Es 60 veces más destructor de la capa de ozono, que el cloro. Completar las siguientes reacciones indicando los productos de bromuro de metilo con: a) agua, b) etóxido de sodio, c) propilamina, d) ioduro de sodio, e) cianuro de sodio, y g) acetiluro de sodio.
RESOLVER.

9) Como sabemos, los nucleófilos pueden actuar como bases, considerando esta afirmación: ¿qué reacción secundaria puede producirse junto a la de sustitución nucleofílica?

Como los nucleófilos también son bases, las reacciones de sustitución nucleofílica siempre compiten con las reacciones de eliminación, es decir, siempre ocurren juntas, como podemos observar a continuación:

10) Se ha encontrado que la reacción de sustitución nucleofílica sobre haluros de alquilo se produce mediante dos mecanismos de reacción posibles. El mecanismo de reacción que ocurrirá depende de varios factores, principalmente la estructura del sustrato (el haluro de alquilo) y del nucleófilo; y además del solvente, y la temperatura de reacción. Represente el mecanismo de S_N2 para un halogenuro de alquilo primario.

En un halogenuro de alquilo primario o de metilo, el átomo de carbono unido al halógeno es electrofílico debido a la electronegatividad del halógeno, que como hemos visto provoca un efecto inductivo. La reacción entre un nucleófilo y un haluro de alquilo primario es concertada, es decir que la formación y ruptura de enlaces tiene lugar al mismo tiempo y en un solo paso.

Estado de transición
o complejo activado

La reacción S_N2 se inicia cuando el nucleófilo se aproxima al haluro de alquilo por la cara opuesta a la ocupada por el halógeno, por entre el grupo alquilo y los dos átomos de hidrógeno, que no producen un efecto estérico importante que impida o dificulte su ingreso. A medida que el nucleófilo comienza a formar el nuevo enlace con el átomo de carbono atacado, el enlace C-X se va debilitando y alargando.

En el estado de transición de la reacción el átomo de carbono que experimenta el ataque del nucleófilo presenta una hibridación sp^2. Durante la reacción, se invierte la configu-

ración del átomo de carbono (como un paraguas que se da vuelta con el viento). La velocidad de una reacción S_N2 depende de las concentraciones del nucleófilo y del sustrato. Con halogenuros secundarios este tipo de reacción es más lenta que con primarios, y con haluros terciarios no ocurre. La reacción S_N2 siempre está acompañada por la correspondiente reacción de eliminación.

11) El bromuro de tertbutilo es un compuesto orgánico que se lo utiliza como intermediario de síntesis de compuestos de alto valor agregado. Visualizando el libro de cátedra representar el mecanismo S_N1 para dicho sustrato.
RESOLVER.

12) Como hemos mencionado las reacciones de eliminación compiten con las de sustitución. ¿Qué dos tipos de mecanismos de eliminación se conocen?

La reacción de eliminación sobre haluros de alquilo puede producirse mediante dos mecanismos de reacción, que también dependen de varios factores. Ambos mecanismos se designan con los símbolos E_2 y E_1 respectivamente. "E", indica que es un mecanismo de eliminación, y los números 1 o 2 dependen de la cinética de la reacción. Ambos mecanismos compiten con los de sustitución ya que un nucleófilo es también una base.

En la reacción de sustitución, el nucleófilo reemplaza al halógeno, en cambio en la eliminación el "nucleófilo" actúa como base y remueve un hidrógeno beta (H- β).

13) El cloruro de etilo se utiliza para anestesia local en procedimientos quirúrgicos menores y para el alivio del dolor causado por picadura de insectos o quemaduras menores, esguinces o contusiones superficiales. Es un gas que, cuando se comprime ligeramente a la presión y temperatura ambiente, se condensa en un líquido incoloro, y volátil. Por su rápida evaporación y alta volatilidad, cuando se aplica sobre la piel baja la temperatura a -20°C, por lo que produce insensibilidad de las terminaciones nerviosas y anestesia local por enfriamiento. Cuando se aplica en forma local sobre la piel no se absorbe, pero sí lo hace fácilmente a través de las vías pulmonares.

Visualizando el libro de cátedra (pag 171), representar el mecanismo de eliminación E_2 para este sustrato.
RESOLVER.

14) En ocasiones sería posible la formación de más de un alqueno en una reacción de eliminación E_2. En esos casos, en general, se forma en mayor proporción el alqueno más sustituído. Indicar los productos de eliminación que se obtienen al reaccionar 2-bromopentano con etóxido de sodio disuelto en etanol, e indique cuál de los productos es el más estable.
RESOLVER.

15) Representar el mecanismo E_1 sobre la molécula de cloruro de *t*-butilo.
RESOLVER.

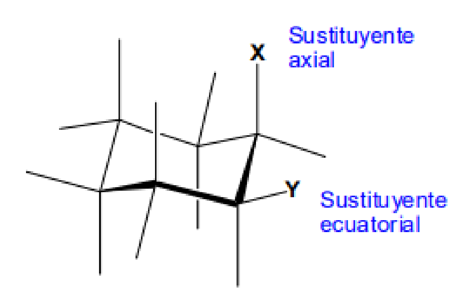
16) ¿En qué consiste la prueba de Beilstein para la determinación de haluros de alquilo? ¿Qué tipo de haluros dan el test positivo y cuál negativo?
RESOLVER.

17) Represente la reacción de un haluro de alquilo con nitrato de plata en medio amoniacal. ¿Cuáles haluros dan el test positivo y cuáles negativos? Justifique su respuesta.

El ensayo positivo es válido para haluros de alquilo primarios, secundarios, terciarios, bencílicos y alílicos. En él, se produce una reacción de sustitución nucleofílica con formación de un precipitado de haluro de plata (dependiendo del halógeno su color: blanco para cloruro, amarillo para bromuro y naranja para ioduro). La reacción da resultados negativos con haluros de arilo, de vinilo y haloformos. En los haluros particularmente de arilo y de vinilo la reacción de sustitución nucleofílica se ve impedida por la naturaleza parcial doble del enlace carbono-halógeno (efecto de deslocalización del par electrónico libre presente en el halógeno por resonancia hacia el anillo aromático o el enlace doble).

$$R_3C{-}X + AgNO_3 \xrightarrow{NH_3} AgX\downarrow + R_3C{-}ONO_2$$

18) Como hemos visto el ciclohexano, es una molécula muy estable, con una geometría espacial tipo silla. En dicha conformación pueden identificarse dos tipos de sustituyentes: axiales, o sea paralelos a un eje imaginario vertical que pasa por el centro del anillo, y ecuatoriales.



Represente la estructura del *lindano* (1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano). Tiene técnicamente las mismas aplicaciones que el DDT: es tóxico para animales superiores y el hombre.

El hexaclorociclohexano se prepara por reacción del benceno con cloro en presencia de luz, generalmente ultravioleta (como puede observarse la luz favorece reacciones de adición por sobre reacciones de SEA).

El hexaclorociclohexano obtenido según el procedimiento descripto, es una mezcla de cuatro isómeros, denominados como: alfa, beta, gamma y delta. La existencia de estos isómeros se explica a través de la estructura conformacional del ciclohexano en forma de silla donde los sustituyentes pueden ubicarse en posición axial o ecuatorial. Existen ocho isómeros posibles de los cuales y como hemos mencionado se obtienen cuatro durante su preparación. En los cuatro isómeros los átomos de cloro se disponen de las siguientes formas (a = axial, e = ecuatorial).

γ-hexaclorociclohexano
Lindano (Isómero γ)

De los distintos estudios llevados a cabo en el pasado, acerca de la actividad insecticida de estos compuestos, se ha demostrado que el isómero gamma (el lindano) tiene una acción más potente que los otros isómeros, por dicha razón se trató de enriquecer el producto en dicho compuesto, y se llegó con fines comerciales a un producto llamado gammexane que tenía aproximadamente un 35% del isómero gamma.

19) ¿Qué son los compuestos organometálicos? ¿Cómo se obtienen? Indique algunos ejemplos de su reactividad. Indique algunos ejemplos donde se demuestra su toxicidad.

Son compuestos que se caracterizan por poseer un enlace entre un átomo de carbono y un metal. La naturaleza del enlace carbono-metal depende del tipo de metal, y los enlaces formados pueden ser desde enlaces iónicos hasta covalentes. En general, cuanto más electropositivo es el metal, más iónico es el enlace carbono-metal. Por ejemplo, el enlace carbono-potasio tiene 52% de carácter iónico, el enlace carbono-magnesio 35% y el enlace carbono-estaño solo 12%. La reactividad de los compuestos organometálicos aumenta con el carácter iónico del enlace carbono-metal. Uno de los tipos de compuestos de mayor utilidad en Química Orgánica es el reactivo de Grignard, en honor de su descubridor, el científico Victor Grignard. Se preparan por la reacción entre un haluro de alquilo y magnesio metálico, usando éter etílico o tetrahidrofurano, THF. Su estructura es del tipo R–MgX.

$$R—X \; + \; Mg \xrightarrow{\text{Eter}} R—Mg^{+\,-}X$$

Reactivo de Grignard

En los reactivos de Grignard, el enlace entre el carbono y el metal es predominantemente covalente pero muy polarizado. Por esto se comportan prácticamente como si el grupo alquilo o arilo fuera un carbanión, ya que el carbono unido al metal soporta una importante carga parcial negativa.

$$\overset{\delta-}{H_3C}—\overset{\delta+}{Mg^{+-}}X \quad \text{se comporta como} \quad H_3C{:}^-$$

Reactivo de Grignard — Carbanión

Los carbaniones son bases muy fuertes, ya que sus ácidos conjugados (los hidrocarburos) son, como ácidos, extremadamente débiles (Ka ≈ 10^{-40}). Análogamente, los compuestos de Grignard están entre las bases orgánicas más fuertes. Resulta lógico entonces, que estos reactivos reaccionen vigorosamente con ácidos débiles como por ejemplo el agua, los alcoholes, las aminas e incluso cualquier compuesto que tenga enlaces O-H, S-H o N-H.

$$R—Mg^{+}Cl^{-} + \begin{cases} H\text{-}OH \longrightarrow RH + HO^{-}\,Mg^{++}X^{-} \\ ROH \longrightarrow RH + RO^{-}\,Mg^{++}X^{-} \\ RSH \longrightarrow RH + RS^{-}\,Mg^{++}X^{-} \\ RNH_2 \longrightarrow RH + RHN^{-}\,Mg^{++}X^{-} \end{cases}$$

Los compuestos de Grignard actuarán como nucléofilos en los casos en que los sustratos que reaccionen con ellos no posean hidrógenos ácidos. Por ejemplo, el reactivo de Grignard se adiciona a una cetona; y el compuesto formado puede hidrolizarse para formar un alcohol

$$(H_3C)_2C{=}O + CH_3—Mg^{+-}Cl \longrightarrow (H_3C)_2C(CH_3)O^{-}\,Mg^{++}\,Cl^{-} \xrightarrow{H_2O/H^{+}} (H_3C)_2C(CH_3)OH + Mg^{++} + Cl^{-}$$

La mayoría de los compuestos organometálicos son muy tóxicos. La toxicidad varía considerablemente dependiendo de la naturaleza del compuesto organometálico y de la identidad del metal. Los compuestos organometálicos de arsénico, antimonio, talio, estaño y mer-

curio son muy tóxicos porque los iones metálicos lo son. Muchos microorganismos sintetizan compuestos organometálicos y este descubrimiento tuvo un aspecto ecológico muy alarmante. Durante el siglo pasado miles de toneladas de mercurio (Hg) han sido desechadas en corrientes de ríos y lagos. La justificación fue considerar al Hg un metal noble, inerte y prácticamente no reactivo. Como el Hg en su estado metálico es tóxico para las bacterias, ellas se protegen así mismas de su efecto convirtiéndolas en derivados organometálicos de mercurio CH_3Hg y $(CH_3)_2Hg$.

Estos compuestos organometálicos han pasado por la cadena alimenticia a través de peces hasta llegar al hombre donde los iones metilmercurio actúan como veneno mortal. Entre 1953 y 1964 muchas personas en Japón han muerto como consecuencia de dicho efecto. También los microorganismos logran metilar arsénico convirtiéndolos en metilarsina sustancia también muy tóxica ($(CH_3)_2AsH$). Otro metal muy tóxico es el plomo. Otro compuesto organometálico, el tetraetilplomo $Pb(CH_3)_4$ y otros compuestos de Plomo se han utilizado como antidetonantes de naftas desde 1923. Es así que en la actualidad existen más de un millón de kilogramos de plomo introducido en la atmósfera por el hombre. En el hemisferio norte se ha detectado 10 mg de plomo por metro cuadrado de la superficie de la Tierra.

CAPÍTULO 8
Alcoholes, fenoles y derivados

Contenidos

Alcoholes. Propiedades físicas de los alcoholes. Polaridad. Punto de ebullición. Solubilidad. Propiedades químicas. Reacciones como ácido y como base. Acidez. Comportamiento básico: Protonación. Deshidratación de alcoholes a alquenos. Reacción de alcoholes con halogenuros de hidrógeno. Reacciones en las que el alcohol es el nucleófilo. Formación de éteres. Formación de ésteres. Reacciones de oxidación. Algunos alcoholes de interés. Tioles, tioalcoholes o mercaptanos. Fenoles. Propiedades físicas de los fenoles. Propiedades Químicas. Reacciones como ácido o como base. Acidez de los fenoles: formación de sales. Formación de éteres y ésteres. Coloración con sales férricas. Reacciones de SEA sobre el anillo de un fenol. Oxidación de los fenoles. Éteres. Propiedades físicas. Polaridad y puntos de ebullición. Solubilidad. Propiedades químicas. Epóxidos. Reacciones de los epóxidos. Tioéteres o sulfuros.

Problemas

1) Establecer las similitudes geométricas de un alcohol en relación a la molécula de agua.

La estructura de un alcohol se asemeja a la del agua, ya que un alcohol procede (formalmente) de la sustitución de uno de los hidrógenos del agua por un grupo carbonado. En la molécula de agua el ángulo del enlace H-O-H es de 104º y el formado por ambos pares de electrones sin compartir es de 114º. Estos ángulos de enlace son propios de una hibridación sp^3, en este caso del átomo de oxígeno. El aumento del ángulo de enlace entre los pares de electrones no compartidos se debe a la repulsión electrónica entre los mismos. Para el caso del metanol, el ángulo del enlace C-O-H es de 109º. Este ángulo es mayor que en el agua debido a que el grupo metilo es más voluminoso que el átomo de hidrógeno. Diremos que el grupo metilo ejerce un efecto estérico (efecto de volumen).

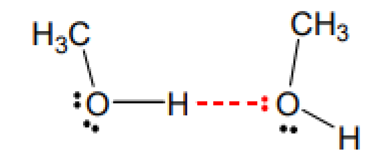


2) Formular las estructuras de los alcoholes que se indican a continuación, e indicar a que tipo corresponde (primario, secundario, bencílico, diol, etc): a) 3-metil-3-heptanol, b) 2,2-dibromoetanol, c) *cis*-2-iodociclohexanol, d) 3-buten-1-ol, d) 3-fenil-3-octanol, e) 5-hexin-1-ol, f) alcohol bencílico, g) 1,2-etanodiol (etilenglicol), h) 1,2,3-propanotriol (glicerol o glicerina), i) 2-feniletanol, j)1-etilciclopropanol.
RESOLVER.

3) Cuando comparamos los puntos de ebullición (P.E.) a 1 atm de presión, de los alcoholes con los de los hidrocarburos de similar peso molecular, observamos puntos de ebullición mucho más altos en los alcoholes. Justifique esta observación.

Compuesto	Peso molecular	Punto de Ebullición (ºC)
CH_3CH_3	30	-88,6
CH_3OH	32	65
$CH_3CH_2CH_3$	44	-44,5
CH_3CH_2OH	46	78

Estas grandes diferencias pueden explicarse en base al tipo de fuerzas intermoleculares existentes en los distintos compuestos. Los alcoholes tienen un átomo de hidrógeno unido a un electronegativo (oxígeno); debido a la elevada electronegatividad del oxígeno, los alcoholes pueden formar enlaces de hidrógeno muy fuertes. Estos enlaces de hidrógeno mantienen unidas entre sí a las moléculas de alcohol y como consecuencia de ello, se debe entregar considerable energía para vencer estas fuertes interacciones



Enlace de hidrógeno en alcoholes

4) La solubilidad en agua de los alcoholes disminuye con el aumento de peso molecular: ¿a qué puede atribuir este fenómeno?

Sabemos que los compuestos con similares fuerzas intermoleculares se disuelven entre sí. Tanto los compuestos en que ocurren enlaces de H, como los que presentan atracciones dipolo-dipolo, son polares; mientras tanto, los compuestos no polares presentan solamente atracciones entre dipolos inducidos. Por tal motivo los compuestos polares se disuelven en solventes polares como el agua y los compuestos no polares, en hidrocarburos.

Los alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y ter-butanol) son solubles en agua en todas proporciones; los restantes alcoholes butílicos son parcialmente solubles, y el resto de los alcoholes son prácticamente inmiscibles con agua. Su solubilidad en agua disminuye gradualmente a medida que la porción hidrocarbonada del alcohol aumenta de tamaño. Los alcoholes de cadena larga (más de 10 C) poseen mayor similitud con relación a los hidrocarburos (no polares) y por lo tanto difieren marcadamente del agua.

5) Explicar por qué a) el 1-butanol posee un punto de ebullición mayor que el pentano, b) el etanol a diferencia del propano es soluble en agua, c) el 1-heptanol no es soluble en agua, d) el dimetiléter y el etanol tienen el mismo peso molecular, y sin embargo el éter tiene un punto de ebullición de -24°C y el etanol 78°C.
RESOLVER.

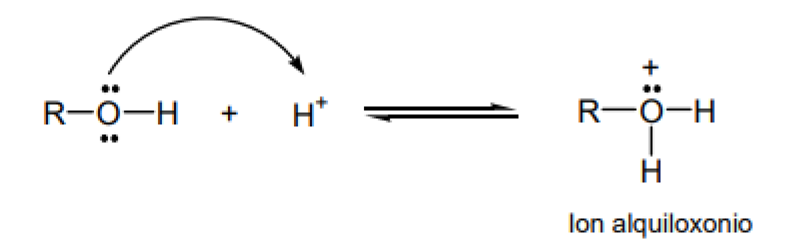
6) Se menciona habitualmente que los alcoholes son anfóteros, ¿Por qué?

Según las condiciones de reacción los alcoholes pueden actuar como ácidos o como bases. Los alcoholes son ácidos muy débiles. La constante de acidez (Ka) de la mayoría de los alcoholes se encuentra comprendida entre 10^{-16} y 10^{-18}. Esto significa que los alcoholes son ácidos más débiles que el agua. Si los comparamos con los alcanos, que poseen una Ka del orden de 10^{-50}, vemos que los alcanos son muchísimo más débiles como ácidos. La constante de disociación ácida de un alcohol queda definida por el siguiente equilibrio:

$$R{-}OH + H_2O \rightleftharpoons RO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[RO^-][H_3O^+]}{[ROH]}$$

Los alcoholes no solamente pueden actuar como ácidos débiles, sino también como bases débiles. Tienen pares electrónicos sin compartir en el oxígeno, por lo que son bases de Lewis. Se pueden protonar por la acción de ácidos fuertes, para formar iones alquiloxonio:



7) El etanol es un líquido incoloro, de olor fuerte e inflamable que se obtiene por destilación de productos de fermentación de sustancias azucaradas o feculentas, como la uva, la melaza, la remolacha o la papa, forma parte de numerosas bebidas (vino, aguardiente, cerveza, etc.) y se emplea principalmente como desinfectante. La sustitución de hidrógenos en su estructura por halógenos incrementa notablemente su acidez, sin embargo, al sustituir los mismos hidrógenos por grupos alquilo la acidez disminuye. Justifique adecuadamente estas afirmaciones.

La sustitución por átomos de halógeno (atractores de electrones) aumenta la acidez de los alcoholes. Por ejemplo, el 2,2,2,-trifluoroetanol (CF_3CH_2OH, pKa=1,6 x 10^{-13}) es más de mil veces más ácido que el etanol (pKa=1,3 x 10^{-16}): el anión trifluoroetóxido está más estabilizado que el etóxido debido al efecto inductivo atractor que ejercen los átomos de halógeno sobre la carga negativa. Por el contrario, el 2-propanol y el 2-metil-2-propanol son ácidos más débiles que el etanol, debido al efecto liberador de electrones de los grupos alquilo, que desestabilizan el anión alcóxido formado.

8) Ordenar por acidez creciente los siguientes alcoholes. Justifique adecuadamente: a) 1-butanol, b) 2-butanol y c) 2-metil-2-propanol.
RESOLVER.

9) Dados los siguientes compuestos, ordenarlos según su acidez creciente. Justificando adecuadamente con efectos electrónicos inductivos: 1-butanol, 2-clorobutanol, 2-fluorobutanol, 2,2-difluorobutanol, 3-clorobutanol.
RESOLVER.

10) De las constantes de acidez de los alcoholes se observa que los mismos son ácidos más débiles que el agua, por consiguiente, una solución acuosa de una base como ser NaOH no reacciona con los mismos. ¿Cómo será posible entonces formar los alcóxidos (bases conjugadas de los alcoholes muy fuertes) a partir de los alcoholes correspondientes?

Los alcóxidos de sodio y de potasio a menudo se utilizan como bases en síntesis orgánica. Se utilizan alcóxidos cuando se necesitan bases más fuertes que el ion hidróxido y cuando es necesario llevar a cabo reacciones en un disolvente orgánico en lugar de agua. Los alcóxidos alcalinos pueden prepararse por la reacción entre sodio o potasio y un alcohol:

$$CH_3CH_2CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2CH_2O^{-}\,{}^{+}Na + 1/2\ H_2$$

Propóxido de sodio

Además, la reacción de alcoholes con hidruros metálicos como NaH o KH, también permite transformar a los alcoholes cuantitativamente en los correspondientes alcóxidos:

$$CH_3CH_2CH_2OH + Na^{+}\,{}^{-}H \longrightarrow CH_3CH_2CH_2O^{-}\,{}^{+}Na + H_2$$

11) El mentol (2-*iso*-propil-5-metilciclohexanol) y el geraniol (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol) son dos alcoholes pertenecientes a las familias de los terpenos (compuestos naturales). El mentol se encuentra en los aceites de algunas especies de menta, se emplea en medicina y en algunos cigarrillos porque posee un efecto refrescante sobre las mucosas. El geraniol se encuentra en los aceites esenciales de las rosas. Su olor rosáceo hace que sea comúnmente empleado en la fabricación de perfumes. Algunas investigaciones demuestran que el geraniol puede ser un efectivo repelente basado en plantas. Pero por otro lado, también es producido por glándulas de las abejas melíferas para marcar las flores que poseen néctar y localizar la entrada a sus colmenas.

Represente la estructura de los mismos y escriba las ecuaciones de dichos compuestos con sodio metálico e hidruro de sodio.

RESOLVER.

12) La protonación de un alcohol posibilita la activación de los mismos para llevar a cabo reacciones de eliminación y sustitución. Escribir un ejemplo de cada una de ellas.

La protonación de un alcohol representa el primer paso de dos reacciones que involucran la ruptura de un enlace C-O: la deshidratación de alcoholes a alquenos, y la conversión de alcoholes en halogenuros de alquilo. Los alcoholes se deshidratan al calentarlos en presencia de un ácido fuerte. Por ejemplo, cuando el 2-metil-2-butanol se calienta con H_2SO_4 a 45-50°C se obtiene principalmente 2-metil-2-buteno. Esta reacción, usada para obtener alquenos, es inversa a la reacción de hidratación de los mismos. Es una reacción de eliminación y puede ocurrir a través de un mecanismo E_1 o E_2 dependiendo del tipo de alcohol.

$$CH_3CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_3 \xrightarrow[50^{o}C]{H_2SO_4\ dil.} CH_3-HC=C(CH_3)-CH_3$$

Los alcoholes reaccionan con halogenuros de hidrógeno para formar halogenuros de alquilo. La reacción puede llevarse a cabo con HCl, HBr o HI, y produce cloruros, bromuros o ioduros de alquilo respectivamente.

$$R{-}OH \;+\; HX \longrightarrow R{-}X \;+\; H_2O \qquad X = Cl, Br, I$$

Dado que los iones halogenuro son buenos nucleófilos, se obtienen productos de sustitución nucleofílica. La velocidad de reacción también depende del tipo de alcohol. Los alcoholes terciarios reaccionan rápidamente; agitando el alcohol terciario con HCl concentrado a temperatura ambiente durante unos pocos minutos se completa la reacción, en este caso mediante un mecanismo SN_1, involucrando la formación de un carbocatión. Por otro lado, el 1-propanol (como ejemplo de alcohol primario) reacciona muy lentamente, y es necesario calentarlo durante varias horas con una mezcla de HCl concentrado y un ácido de Lewis, generalmente cloruro de cinc. La reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo SN_2

13) ¿Cómo puede distinguir entre 1-hexanol, 3-metil-3-pentanol y 3-metil-2-pentanol mediante la reactividad relativa de los alcoholes con $H_2SO_{4\,(conc)}$?
RESOLVER.

14) ¿Por qué la deshidratación en medio ácido del 1-fenil-2-propanol forma 1-fenilpropeno en vez de 3-fenilpropeno? Justifique adecuadamente.
RESOLVER.

15) ¿Cómo puede utilizar la diferente reactividad de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios con HCl y $ZnCl_2$ (Ensayo de Lucas)

La reacción es una típica SN, que, dependiendo del sustrato, alcohol primario (SN_2) alcohol secundario (SN_2 y SN_1) y alcohol terciario (SN_1) produce un haluro de alquilo. En este ensayo, inicialmente el ácido protona al alcohol y el cloruro de cinc actúa de manera similar al protón, coordinando el oxígeno y facilitando la eliminación de agua. La reacción es inmediata para haluros de alquilo terciarios, tarde unos cinco minutos para haluros secundarios y no reacciona a temperatura ambiente para haluros de alquilo primarios, siendo necesario calentar la mezcla de reacción.

16) La deshidratación de alcoholes en condiciones controladas de reacción conduce a la formación de éteres simétricos, sin embargo, este procedimiento no puede aplicarse para la formación de éteres no simétricos. Describir estos dos procedimientos.

La deshidratación de alcoholes en condiciones controladas de reacción conduce a la formación de éteres simétricos. Por ejemplo, si se calienta etanol a 140°C en presencia de ácido

sulfúrico concentrado y agregando continuamente etanol para mantener un exceso se obtiene éter etílico como producto principal. La misma reacción conduce al alqueno si se trabaja a una temperatura mayor de 180 °C.

$$2\ R\text{-}OH \xrightarrow[140^{o}C]{H_2SO_4\ (c)} R\text{-}O\text{-}R + H_2O$$

La preparación de éteres no simétricos (ROR') puede llevarse a cabo por una secuencia de dos reacciones: en primer lugar, la formación de un alcóxido; y luego, el ataque nucleofílico del alcóxido a una molécula de halogenuro de alquilo para dar el correspondiente éter.

$$ROH + Na \longrightarrow RO^{-}\ Na^{+} + 1/2\ H_2$$

$$RO^{-}\ Na^{+} + R'X \longrightarrow ROR' + Na^{+}\ X^{-}$$

17) Indicar mediante ejemplos representativos la reactividad relativa de alcoholes primarios, secundarios y terciarios frente a reactivos oxidantes.

Según el tipo de alcohol y el oxidante empleado, los alcoholes se pueden convertir en aldehídos, en cetonas o en ácidos carboxílicos. Así como el C del metano es inerte frente a oxidantes, la existencia de: a) un átomo electronegativo unido a un carbono y b) al menos un átomo de hidrógeno unido directamente al mismo carbono, promueve la fácil oxidación de ese átomo de carbono.

Los alcoholes primarios, que cumplen las condiciones antedichas, pueden oxidarse a aldehídos y a ácidos carboxílicos; aunque en general es difícil detener la oxidación en la etapa del aldehído. Los alcoholes primarios se pueden oxidar a ácidos carboxílicos con permanganato de potasio.

$$CH_3CH_2CH_2OH + KMnO_4 \xrightarrow[calor]{^{-}OH\ /\ H_2O} CH_3CH_2COO^{-}$$

$$CH_3CH_2COO^{-} \xrightarrow{H^{+}} CH_3CH_2COOH$$

De manera similar, los alcoholes secundarios se oxidan dando cetonas. La reacción se detiene en la etapa de la formación de la cetona debido a que la posterior oxidación requeriría de la ruptura de un enlace carbono-carbono. Los reactivos que generalmente se utilizan son: $KMnO_4$, CrO_3, $K_2Cr_2O_7$ o $Na_2Cr_2O_7$ en presencia de una solución de ácido sulfúrico.

$$CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \xrightarrow[55^{o}C]{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4\ dil.} CH_3C(=O)CH_2CH_3$$

Generalmente el óxido crómico oxida a los alcoholes primarios, produciendo ácidos carboxílicos. Sin embargo, un complejo de trióxido de cromo (CrO_3) y piridina, que es un oxidante suave, oxida alcoholes primarios a aldehídos. Este reactivo es un agente oxidante muy común. Generalmente se usa disuelto en diclorometano. En las condiciones de oxidación de alcoholes primarios y secundarios, los alcoholes terciarios no se oxidan, ya que la oxidación requiere de la ruptura de un enlace carbono-carbono (además, puede observarse que estos alcoholes no tienen hidrógeno unido al carbono central). Sin embargo, en medio ácido la reacción ocurre, pero con ruptura del esqueleto

$$H_3C-C(OH)(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-\ H_2O]{H^+} H_3C-C(CH_3)=CH-CH_3 \xrightarrow{[O]} H_3C-C(=O)-CH_3 + HO-C(=O)-CH_3$$

18) ¿Cómo puede distinguir entre 1-hexanol, 3-metil-3-pentanol y 3-metil-2-pentanol mediante reacciones de oxidación?
RESOLVER.

19) Complete las siguientes reacciones, representando la estructura de reactivos y de los productos: a) 1,2-etanodiol con $KMnO_4/H^+$, b) glicerol con $K_2Cr_2O_7/H^+$, c) 1-butanol con potasio metálico, d) butóxido de sodio con ioduro de etilo, e) 1-propanol con CrO_3 en piridina, f) 3-penten-1-ol con Br_2/CCl_4, g) 3-pentanol con H_2SO_4/H^+.
RESOLVER.

20) El 2-etil-1,3-hexanodiol es un repelente de insectos conocido como *Etohexadiol*. Con respecto a dicho compuesto represente su reacción con: a) dicromato de potasio (en medio ácido), b) sodio metálico, c) hidróxido de sodio, d) hidrógeno carbonato de sodio.
RESOLVER.

21) El *dicofol* y el *clorfenetol* son dos acaricidas utilizados en frutas, vegetales y algodón. a) Indicar su nomenclatura IUPAC, b) En caso de que se produzcan represente sus reacciones con: dicromato de potasio (en medio ácido), sodio metálico, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico concentrado.
RESOLVER.

Dicofol *Clorfenetol*

22) Los tioles, también llamados tioalcoholes o mercaptanos, son compuestos orgánicos formados por C, H y S, en los cuales un grupo sulfhidrilo (–SH) se encuentra unido a un carbono saturado (sp^3). Los tioles inferiores presentan olores extremadamente desagradables, pueden apreciarse con el olfato aún en concentraciones tan pequeñas como una parte en 50.000.000 de partes de aire. Representar las estructuras de los siguientes tioles: a) 1-propanotiol, b) 2-metil-1-heptanotiol, c) tiofenol o fenilmercaptano.
RESOLVER.

23) Explique por qué los tioles de bajo peso molecular son más volátiles que los alcoholes correspondientes.

Los tioles de bajo peso molecular son más volátiles que los alcoholes correspondientes (CH_3OH, P.E. 64°C; CH_3SH, P.E. 6°C), debido a la menor intensidad de los enlaces de hidrógeno, por la menor electronegatividad de S respecto al O.

24) Los tioles de bajo peso molecular son menos solubles en agua que los alcoholes correspondientes. Justifique.

Por la misma razón que en el caso de los puntos de ebullición los puentes de hidrógeno. En este caso la intensidad de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de los tioles y el agua es menor.

25) Comparar la acidez de un tiol con el correspondiente alcohol del mismo peso molecular. Justifique.

Los tioles son más ácidos que los alcoholes. Por ejemplo, el pKa del etanotiol es 10,6 y el correspondiente al etanol es 15,9. Esta mayor acidez puede justificarse en base a la menor electronegatividad del S, si se lo compara con el O (el O retiene al protón con mayor fuerza).

26) Completar las siguientes reacciones: a) propanotiol con NaOH, b) 1-butanotiol con sodio metálico, c) etanotiol con H_2O_2 (oxidante suave, se obtiene un disulfuro), d) 1-propanotiol con I_2, e) tiofenol con $NaHCO_3$, f) tiofenol con $KMnO_4$ (se obtiene un ácido sulfónico).
RESOLVER.

27) El disulfuro de alilo, es un importante componente (responsable del olor) del aceite de ajo. Sugiera una preparación a partir de tiol correspondiente.
RESOLVER.

28) Los fenoles son compuestos orgánicos formados por C, H y O, y difieren de los alcoholes en que tienen el grupo oxhidrilo unido directamente a un anillo aromático: Ar-OH. El grupo Ar (arilo) puede ser fenilo, fenilo sustituido o algún otro grupo arilo como por ejemplo un naftilo (radical derivado del naftaleno).

Muchos de ellos se encuentran en la naturaleza, mientras que otros se sintetizan a escala industrial debido a sus innumerables aplicaciones. Dibujar la estructura de los siguientes fenoles: a) ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol, un explosivo), b) timol (2-isopropil-5-metilfenol, un desinfectante natural presente en el tomillo y el orégano), c) carvacrol (5-isopropil-2-metilfenol, también presente en los aceites esenciales de orégano y tomillo, utilizado como aditivo alimentario para prevenir contaminación bacteriana, d) 4-hexilresorcinol (un antiséptico muy común), e) eugenol (2-metoxi-4-(2-propenil)fenol, presente en el clavo de olor y utilizado como desinfectante bucal), f) BHT (2,6-diterbutil-4-metilfenol, antioxidante sintético empleado como aditivo alimentario), g) o-fenilfenol (se emplea en la industria alimentaria como fungicida de amplio espectro y posee además funciones de antiséptico de carácter preventivo en la industria de recolección de la fruta, h) ioxinil (4-ciano-2,6-diiodofenol, herbicida de contacto, empleado en cultivos de maní, cebolla, ajo y vid, i) 4-metilaminofenol (utilizado como revelador fotográfico), j) 2 o β-naftol (intermediario en la síntesis de tintas).
RESOLVER.

29) Los fenoles más simples son generalmente líquidos o sólidos de bajo punto de fusión y puntos de ebullición elevados, ¿a qué se debe esta propiedad? ¿Cómo es su solubilidad en agua?

Los fenoles más simples son generalmente líquidos o sólidos de bajo punto de fusión y puntos de ebullición elevados, debido a que forman –al igual que los alcoholes– enlaces de hidrógeno.

El fenol es algo soluble en agua (9 gramos en 100 gramos de agua) debido también a la formación de puentes de hidrógeno con ella, aun poseyendo una importante porción no polar en su estructura.

30) Los fenoles son ácidos más fuertes que los alcoholes. Justifique esta afirmación.

La mayoría de los fenoles tienen valores de constantes de acidez del orden de 10^{-10} frente a 10^{-15}-10^{-18} para el caso de alcoholes. Los fenoles son ácidos más fuertes que los alcoholes, principalmente porque el ión fenóxido estabiliza la carga extensamente por deslocalización,

siendo entonces más estable que un alcóxido. En los iones alcóxido la carga está localizada sobre el átomo de oxígeno.

ión fenóxido

R—O:⁻

ión alcóxido

Dada la estabilidad de los iones fenóxido, el equilibrio para su formación Ar–OH ⇌ H+ + Ar–O es más favorable que el de los iones alcóxido.

31) De manera análoga para el caso de los alcoholes, los sustituyentes en el anillo aromático de fenol modifican su acidez por efecto inductivo y de resonancia. Justifique adecuadamente el aumento de acidez en 4-nitrofenol si se lo compara con el fenol no sustituido.

El *p*-nitrofenol es un ácido muy débil, pero más fuerte que el fenol. En este caso, el grupo nitro estabiliza al ión p-nitrofenóxido principalmente mediante el efecto de resonancia, ya que la carga negativa del oxígeno en el fenóxido se deslocaliza, no sólo hacia los carbonos orto y para del anillo como ocurre en el ión fenóxido, sino también hacia los átomos del oxígeno del grupo nitro, y además, en alguna medida por el efecto inductivo que ejerce el grupo nitro sobre los átomos de C cercanos.

32) Ordenar los siguientes compuestos de acuerdo a su acidez creciente. Justifique adecuadamente: a) terbutanol, b) fenol, c) 3-nitrofenol, d) 4-nitrofenol, e) metanol, f) p-cresol (4-metilfenol), g) 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico).
RESOLVER.

33) Algunos fenoles pueden proteger sustancias sensibles a la oxidación por el aire, como por ejemplo los aceites y otros alimentos (antioxidantes). Los fenoles actúan atrapando radicales libres peróxido (R-O-O·), los cuales reaccionan con los enlaces dobles presentes en los alimentos y aceites, causando su degradación. Uno de ellos es el BHA (2-t-butil-4-metoxifenol). Indicar las reacciones de dicho compuesto con a) NaOH acuoso, b) Na metálico, c) HNa y d) $NaHCO_3$.
RESOLVER.

34) Los fenoles al igual que los alcoholes forman éteres. Completar la siguiente secuencia de reacciones que permite obtener anetol (principal componente del aceite esencial de anís y responsable de su olor y sabor característico). 1) 4-(2-propenilfenol) + NaOH (acuoso) (A), 2) A + ICH_3 produce anetol.
RESOLVER.

35) El 4-nitrofenol es una material de partida utilizado en la industria para la fabricación de paratión (plaguicida organofosforado prohibido en todas sus formulaciones y usos por ser dañino para la salud humana; animal y el ambiente). Es un potentísimo insecticida y acaricida. Completar las siguientes reacciones sobre 4-nitrofenol: a) HNO_3/H_2SO_4, b) H_2SO_4, c) Br_2 en agua, d) Br_2 en S_2C a baja temperatura e) cloroetano en presencia de $AlCl_3$.
RESOLVER.

36) A partir de dinitrofenoles se generó, como resultado de investigaciones realizadas durante la segunda guerra mundial, una amplia familia de pesticidas entre los cuales se encuentran el DNOC (2-metil-3,5-dinitrofenol), insecticida de contacto que también actúa como ovicida para ciertos insectos, prohibido desde 2004 en todas sus formulaciones y usos, por ser dañino para la salud humana y el ambiente; y el DINOSEB (2-(1-metilpropil)-4,6-dinitrofenol), herbicida y también prohibido, desde 1984, por ser dañino para la salud y el medio ambiente (es tóxico para los mamíferos, y letal en caso de fuerte contaminación cutánea debida a rociados agrícolas). a) Representar la estructura de ambos compuestos, b) Para el caso del DNOC completar las siguientes reacciones: a) NaOH acuoso, b) Br_2 en agua, c) Solución de $FeCl_3$, d) Na metálico, y posteriormente idoduro de propilo.
RESOLVER.

37) Los fenoles se oxidan a quinonas. a) Dar un ejemplo. b) Obtener la vitamina K3 a partir de 2-metil-1-naftol. (La vitamina K3, también llamada menadiona, pertenece al grupo de las vitaminas liposolubles y es un agente muy importante en la coagulación sanguínea).

a) Los fenoles se oxidan fácilmente. Por ejemplo, si se dejan expuestos al aire, forman productos complejos coloreados. La oxidación de la hidroquinona puede controlarse fácilmente, para obtener 1,4-benzoquinona.

OH
OH
$Na_2Cr_2O_7$
H_2SO_4, 30°C
O
O
Hidroquinona 1,4-benzoquinona

RESOLVER.

38) Los fenoles intervienen menos que los alcoholes en los procesos metabólicos. Sin embargo, existen algunos alcoholes fenólicos como por ejemplo el el *alcohol coniferílico* (2-metoxi-4-(3-hidroxi-2-propenil)fenol) y el *alcohol p-cumarílico* (4-(3-hidroxi-2-propenil)fenol), que junto con otras sustancias forman el polímero llamado genéricamente lignina, de estructura compleja, que proporciona rigidez a las paredes celulares vegetales. a) Representar las estructuras de ambos compuestos, b) Indicar los productos de reacción del p-cumarílico con: Na metálico, NaOH acuoso, K_2CO_3 y $NaHCO_3$.

a)

H_3CO CH_2OH
HO
alcohol coniferílico

CH_2OH
HO
alcohol p-cumarílico

RESOLVER.

39) Indicar, mediante reacciones químicas, cómo podría aprovechar las propiedades químicas de los siguientes compuestos para diferenciarlos: a) clorobenceno de 1-clorohexano, b) 1-clorohexano de 1-hexanol, c) fenol de alcohol bencílico, d) 1-pentanol de 3-pentanol, e) éter etílico de etanol.

RESOLVER.

40) Los éteres son compuestos de fórmula R-O-R' en la que R y R' pueden ser grupos alquilo o arilo. Pueden clasificarse como simétricos si ambos grupos R son idénticos y asimétricos o mixtos si los R son diferentes. Representar las estructuras de los siguientes compuestos: a)

dimetiléter (PE = -24 °C, utilizado durante mucho tiempo como impulsor de aerosoles), b) dietiléter (utilizado durante mucho tiempo como anestésico y en la actualidad para disolver grasas), c) (di-n-pentil)-éter (solvente con propiedades semejantes a los éteres inferiores, pero de alto PE (173°C), d) TFH (tetrahidrofurano, éter cíclico de cinco eslabones empleado como solvente), e) Dioxano (éter cíclico de seis eslabones empleado también como solvente), f) 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (una de las sustancias más letales que se conocen, la seis millonésima parte de un gramo puede matar a una rata, ha formado parte como impureza del Agente Naranja, utilizado por el ejército de los Estados Unidos durante la guerra de Vietnam como defoliante de vegetación, g) acifluorfen (2-cloro-4-trifluorometil-4´-nitrodifeniléter), herbicida que interfieren en los procesos de fotosíntesis empleado para el control de malezas anchas en cultivos de soja.
RESOLVER.

41) Justifique las siguientes aseveraciones: a) los éteres presentan momentos dipolares permanentes, b) los éteres tienen puntos de ebullición (P.E.) más bajos que los alcoholes isoméricos, c) las solubilidades en agua de los éteres y alcoholes isómeros son comparables.

Debido a que el ángulo de enlace C-O-C no es de 180°, los momentos dipolares de los dos enlaces C-O no se anulan; en consecuencia, los éteres presentan un momento dipolar neto. El valor correspondiente al dietiléter es 1.18 Debyes, por lo que es un compuesto poco polar. Los éteres tienen puntos de ebullición mucho más bajos que los alcoholes. Si comparamos el del dietiléter (P.E. 35°C) con el del 1-butanol (P.E. 114°C), podemos observar que los puentes de hidrógeno que mantienen firmemente unidas a las moléculas de alcohol no son posibles en los éteres, pues éstos solo tienen hidrógeno unido a carbono.

Los éteres presentan una solubilidad en agua comparable a la de los alcoholes, por ejemplo, la solubilidad del dietiléter es de 8 gramos en 100 g de agua, 219 mientras que la del el n-butanol es de 9 g/100 g de agua. Esta solubilidad del dietiléter se debe a los puentes de hidrógeno que puede formar el éter con el agua.

42) Los éteres son muy poco reactivos. Una de las pocas reacciones que ocurren con los éteres es la ruptura del enlace C-O cuando se calientan en presencia de BrH o IH. Representar un ejemplo de dicha reacción.

El fenil *t*-butil éter reacciona con HI produciendo la ruptura del enlace C-O. La reacción ocurre mediante un mecanismo SN_1 y la eliminación (E_1) también resulta importante.

43) El *2,4-D* (ácido 2,4-diclorofenoxietanoico) es un herbicida muy común, usado en el control de malezas de hoja ancha. Es el tercer herbicida más ampliamente utilizado en los estados Unidos, y el más usado en el mundo. a) Formular la estructura del mismo, b) Representar la reacción de dicho compuesto con HI.
RESOLVER.

44) Los epóxidos son éteres cíclicos con un anillo de tres miembros que contiene un átomo de oxígeno. El epóxido más importante es el óxido de etileno, que se utiliza especialmente como fumigante en el almacenamiento de granos y además en la esterilización de materiales farmacéuticos y quirúrgicos. Además, es materia prima para la fabricación de otros productos, el principal de ellos es el etilenglicol, anticongelante y usado para obtener poliésteres. Los epóxidos son mucho más reactivos que los éteres simples debido a la tensión del anillo de tres miembros, dado que el ángulo de enlace es de 60°. a) Formular la estructura del óxido de etileno, b) Representar la reacción de hidrólisis ácida de dicho compuesto.

Durante la reacción con agua ocurre la apertura del anillo, en general catalizada por ácidos, para formar glicoles. La reacción consta de dos etapas, en la primera de ellas el oxígeno del epóxido es protonado y en la segunda etapa se produce un ataque nucleofílico del agua (tipo S_N2) sobre el carbono alfa.

45) ¿Qué es un tioéter? ¿Cuál es su estructura? De algunos ejemplos y propiedades.
¿Qué productos se obtienen por oxidación?

Los tioéteres o sulfuros son compuestos orgánicos que pueden considerarse análogos a los éteres, donde el azufre ha reemplazado al átomo de oxígeno: R-S-R'. Los sulfuros tienen olor desagradable, aunque no tan intenso como los tioles. Todos son insolubles en agua.

CH_3-S-CH_3	CH_3CH_2-S-CH_2CH_3	CH_3-S-CH_2CH_3
Sulfuro de dimetilo	Sulfuro de dietilo	Sulfuro de etilo y metilo

Su oxidación produce en primer lugar sulfóxidos y luego sulfonas, estas clases de compuestos son muy polares, se diferencian en el grado de oxigenación.

CH_3-S-CH_3 —Oxidante→ Sulfóxido —Oxidante→ Sulfona

46) El tetradifon o tedión (4-clorofenil-2,4,5-triclorofenil sulfona) es un compuesto orgánico muy utilizado para el control de plagas, específicamente posee propiedades acaricidas. Buscar en literatura un oxidante adecuado para obtener dicho compuesto a partir del sulfuro correspondiente.
RESOLVER.

CAPÍTULO 9
Aminas y derivados

Contenidos

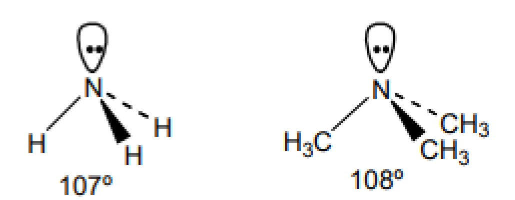
Aminas y derivados. Estructura y nomenclatura. Propiedades físicas de las aminas. Reacciones de las aminas. Basicidad. Formación de sales. Reacciones como nucleófilos. Reacciones de alquilación sobre el N. Reacciones de acilación sobre el N. Sulfonilación de aminas. Reacciones con ácido nitroso: Reacciones de las aminas primarias. Reacciones de las sales de diazonio. Reacciones de acoplamiento. Reacciones de las aminas secundarias. Algunas aminas de interés.

Problemas

1) Las aminas son, formalmente, derivados del amoníaco en que uno o más grupos alquilo o arilo están unidos al nitrógeno. Las aminas pueden clasificarse en primarias, secundarias y terciarias, de acuerdo a la cantidad de radicales orgánicos unidos al nitrógeno. Si sólo hay uno, la amina es primaria. Si hay dos grupos, la amina es secundaria y si hay tres es terciaria. Representar las estructuras de las siguientes aminas e indicar si son primarias, secundarias o terciarias. a) Dimetilamina (empleada como material de partida en la producción de N,N-dimetilformamida un solvente de gran utilidad en la industria, b) metilamina (empleada como material de partida de la síntesis de insecticida carbaril compuesto de la familia de los carbamatos), c) trimetilamina (empleada en la fabricación de cloruro de colina, un compuesto utilizado durante mucho tiempo en la alimentación de animales), d) la *sec*-butilamina (empleada como fungicida en frutas cítricas después de la cosecha), e) anilina (utilizada como intermediario en la manufactura de antioxidantes, colorantes y medicamentos), f) difenilamina (utilizada como estabilizador de la pólvora), g) anfetamina (1-metil-2-feniletilamina, un agente adrenérgico sintético, potente estimulante del sistema nervioso central), h) 2,6-dicloro-4-nitroanilina (un fungicida), i) metanfetamina (N-metil-2-feniletilamina)
RESOLVER.

2) Establecer las similitudes geométricas de una amina en relación a la molécula de amoníaco.

La molécula de amoníaco tiene una forma tetraédrica ligeramente distorsionada, en la que un par aislado de electrones no compartidos ocupa uno de los vértices del tetraedro. Esta geometría se explica mediante una hibridación sp^3 del átomo de nitrógeno.
El par de electrones no compartido comprime los ángulos de enlace H-N-H desde el valor de ángulo del enlace sp^3 (109.5°) hasta 107°. En las aminas, el ángulo del enlace C-N-C no está tan comprimido porque los grupos alquilo son más voluminosos que los átomos de hidrógeno, y abren levemente los ángulos de enlace.



3) Prediga los órdenes de: a) punto de ebullición, y b) solubilidad en agua, de las aminas primarias, secundarias y terciarias de pesos moleculares idénticos. Comparar además los PE con alcoholes y alcanos del mismo peso molecular.

Las aminas son sustancias moderadamente polares. El momento dipolar del par de electrones no compartido se suma a los momentos dipolares de los enlaces C-N y H-N. Sus puntos de ebullición son mayores que los alcanos, pero menores que los alcoholes correspondientes. Las aminas primarias y secundarias pueden formar puentes de hidrógeno entre sí y con otras moléculas por ejemplo de agua. Las aminas terciarias por el contrario no pueden formar puentes de hidrógeno entre sí. Como consecuencia de estas propiedades las aminas de bajo peso molecular son solubles en agua y las aminas terciarias poseen puntos de ebullición inferiores a las primarias y secundarias.

4) ¿Qué compuesto tiene mayor punto de ebullición: n-butilamina o 1-butanol? Justifique adecuadamente.
RESOLVER.

5) Un compuesto de fórmula molecular C_3H_9N es una amina secundaria. ¿Deduzca su estructura?
RESOLVER.

6) ¿Qué son los compuestos de amonio cuaternario? Indique sus propiedades más relevantes.

El catión de amonio cuaternario es un catión de estructura NR_4^+, donde R representa un grupo alquilo o uno arilo. A diferencia del ion amonio (NH_4^+) y los cationes de amonio primario, secundario o ternario, los cationes de amonio cuaternario están cargados permanentemente, independientemente del pH de su solución. Las sales de amonio cuaternario o compuestos de amonio cuaternario son sales de cationes de amonio cuaternario enlazadas a un anión. Los

compuestos de amonio cuaternario se preparan mediante la alquilación de aminas terciarias, en un proceso llamado cuaternización. Normalmente uno de los grupos alquilo en la amina es mayor que el resto. Un ejemplo de síntesis típica es la empleada para producir el cloruro de benzalconio, a partir de cadena larga de alquildimetilamina y cloruro de bencilo.

$$CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_2 \; + \; ClCH_2C_6H_5 \longrightarrow CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_2CH_2C_6H_5^+ \; Cl^-$$

Los cationes cuaternarios de amonio se utilizan como desinfectantes, agentes tensioactivos, suavizantes de telas y también como agentes para evitar la estática (como por ejemplo en shampús). Algunos espermicidas también contienen sales de amonio cuaternario. Eliminan los gérmenes, virus, bacterias, los hongos y sus hifas, entre otros. En Química se los emplea como catalizadores de transferencia de fase, ya que suelen poseer una cadena hidrocarbonada (no polar) y una cabeza polar el nitrógeno cargado positivamente.

7) Explicar por qué los compuestos de amonio cuaternarios no se comportan como bases, ni como nucleófilos.
RESOLVER.

8) El *Paraquat* es un compuesto de amonio cuaternario y el nombre comercial del dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo. Es usado como un herbicida no selectivo de amplio espectro que actúa por contacto, es decir afecta al órgano verde cuya superficie resulta asperjada. Es altamente tóxico para los humanos si es ingerido. Otros miembros de esta clase incluyen: *Diquat*, *Ciperquat*. Represente la estructura del mismo.
RESOLVER.

9) Explicar, ¿por qué las aminas se comportan como bases y como nucleófilos?

Debido al par de electrones sin compartir, una amina puede comportarse como una base de Lewis, o como un nucleófilo.

$$R\text{–}\ddot{N}H_2 \; + \; H^+ \longrightarrow R\text{–}NH_3^+ \; + \; X^-$$

Las aminas son bases débiles. Una amina puede sustraer un protón del agua, formando un ión amonio y un ión hidroxilo. La constante de equilibrio de esta reacción se llama constante de basicidad y se representa por el símbolo K_b

$$R{-}NH_2 + H_2O \underset{}{\overset{K_b}{\rightleftharpoons}} R{-}\overset{\oplus}{N}H_3 + OH^{\ominus}$$

$$K_b = \frac{[R{-}\overset{\oplus}{N}H_3][OH^{\ominus}]}{[R{-}NH_2]}$$

Mientras mayor sea el valor de K_b, mayor será la tendencia de la amina a aceptar un protón del agua, y mayor la concentración de OH- en la solución. Asimismo, como todas las bases son nucleófilos las aminas participan de reacciones de alquilación con haluros de alquilo y acilación con ácidos y derivados.

10) Justificar la mayor basicidad de las aminas en comparación al amoníaco.

Cuando se observan los valores de las constantes de basicidad de las aminas se encuentra que las aminas alifáticas son más básicas que el amoníaco. Esto puede justificarse en base a la capacidad de liberación de electrones de los grupos alquilo, dejando el par de electrones no compartido más disponible para ser cedido por la base. Esto también justifica la mayor basicidad de las aminas secundarias si se las compara con las primarias. Sin embargo, dicho efecto se revierte en el caso de las aminas terciarias, ya que en ellas prevalece un efecto estérico por parte de los tres grupos alquilo, que dificultan el acceso del protón.

11) Justifique la mayor basicidad de las aminas alifáticas comparadas con las aromáticas.

Cuando se examinan las constantes de basicidad de las aminas aromáticas, se observa que son bases mucho más débiles que el amoníaco. Este efecto puede justificarse en base a la disponibilidad del par de electrones del N en la anilina, debido a la deslocalización por el anillo aromático de benceno.

12) Ordenar según basicidad creciente y fundamente su respuesta para los siguientes compuestos: a) agua, b) amoníaco, c) 4-nitroanilina, dietilamina, metilamina, anilina y 3-nitroanilina. RESOLVER.

13) Ordenar según basicidad creciente y fundamente su respuesta para los siguientes compuestos: 2-cloroetilamina, propilamina, 2-bromoetilamina, y 2,2-difluoroetilamina.
RESOLVER.

14) Comparar la basicidad entre *dicloran* (2,6-dicloro-4-nitroanilina), un herbicida de amplio espectro, y la 4-nitroanilina. Justifique su respuesta.
RESOLVER.

15) Las aminas primarias, secundarias y terciarias reaccionan con ácidos formando sales. Completar las siguientes reacciones de formación de sales empleando HCl acuoso y las siguientes aminas: a) 2,2-(p-amino-difenil) propano (un antioxidante empleado en la industria de los elastómeros, b) anfetamina (1-benciletilamina, droga simpaticomimética estimulante del sistema nervioso central, c) dinitramina (N,N-dietil-2,6-dinitro-4-trifluorometil-m-fenilendiamina, un herbicida de amplio espectro).
RESOLVER.

16) Explique detalladamente que ocurre cuando el amoniaco se trata con exceso de un haluro de alquilo.

El amoníaco reacciona con haluros de alquilo primarios para formar sales de aminas primarias. El tratamiento subsecuente de las sales de aminas resultantes con una base forma aminas primarias (alquilación de amoníaco).

$$NH_3 + R{-}X \longrightarrow R{-}\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{X}$$

$$R{-}\overset{+}{N}H_3 \xrightarrow{HO^-} R{-}NH_2 + H_2O$$

Las aminas primarias, secundarias y terciarias pueden ser también alquiladas. Una amina secundaria reacciona con un haluro de alquilo generando una amina terciaria. Por ejemplo, si una amina secundaria reacciona con un haluro de alquilo, se genera una amina terciaria.

$$R_2NH + R'X \xrightarrow{NaOH} R_2N{-}R'$$

A menudo este método es de aplicación limitada porque tienden a producirse alquilaciones múltiples. Por ejemplo, a reaccionar ioduro de etilo con amoníaco, el bromuro de etil amonio que se produce inicialmente puede reaccionar con amoniaco para liberar etilamina. La etilamina puede entonces competir con el amoníaco y reaccionar con ioduro de etilo formando ioduro de dietilamonio. La repetición de las reacciones ácido-base y de alquilación producirán en último término aminas terciarias y sales de amonio cuaternarias.

17) Representar todos los pasos que conducen a la alquilación múltiple de 2-aminoetanol con cloruro de metilo, que conduce a la formación de cloruro de colina. Su ion cuaternario llamado comúnmente colina es un factor tan estrechamente importante en procesos biológicos que debe ser suministrado en la dieta de los organismos animales. Es un componente de las lecitinas y se ha demostrado que es un factor necesario para el crecimiento, que afecta el transporte de las grasas, el metabolismo de los hidratos de carbono y de las proteínas.
RESOLVER.

18) Las alquilaciones múltiples pueden minimizarse usando exceso de amoníaco. Un ejemplo de esta técnica se refleja en la síntesis de aminoácidos. Un aminoácido es una molécula orgánica con un grupo amino ($-NH_2$) y un grupo carboxilo (-COOH). Los aminoácidos más frecuentes y de mayor interés son aquellos que forman parte de las proteínas, juegan en casi todos los procesos biológicos un papel clave. Los aminoácidos son la base de las proteínas. Representar la síntesis de la fenilalanina a partir de ácido 2-bromo-3-fenil propanoico y exceso de amoníaco.
RESOLVER.

19) Las aminas aromáticas son menos nucleofílicas que las alifáticas por consiguiente pueden monoalquilarse selectivamente sin formación de productos secundarios. Representar la reacción de la N-metilanilina con ioduro de metilo para obtener N,N-dimetilanilina compuesto utilizado como material de partida en la preparación de colorantes y en la manufactura de tritilo un aditivo para explosivos utilizado durante la primera y segunda guerra mundial.
RESOLVER.

20) Explicar cómo se produce una reacción de acilación de una amina en la cual la misma actúa como un nucleófilo.

Las aminas reaccionan con el C electrófilo de los haluros de acilo o anhídridos por un mecanismo de adición-eliminación sobre el grupo acilo. Por ejemplo, cuando un cloruro de ácido reacciona con una amina primaria se forma una amida.

Las amidas son compuestos orgánicos que presentan en su estructura átomos de C, H, O y N. Detalles acerca del mecanismo de esta reacción se verán en el capítulo de ácidos y derivados.

$$RCOCl + RNH_2 \longrightarrow RCONHR + HCl$$

21) Representar la síntesis del componente principal del producto "*Off*" un repelente de insectos utilizando cloruro de 3-metilbenzoilo y dietilamina por reacción de acilación.
RESOLVER.

22) Explicar cómo se puede diferenciar en el laboratorio aminas primarias, secundarias y terciarias mediante el ensayo de Hinsberg.

En la reacción con halogenuros de sulfonilo, las aminas primarias y secundarias forman fácilmente sulfonamidas. Esta reacción se aplica para la diferenciación de aminas primarias, secundarias y terciarias en el llamado ensayo de Hinsberg. En este ensayo, se hace reaccionar cloruro de bencenosulfonilo con la amina desconocida: las aminas primarias forman sulfonamidas con un enlace N-H. Este hidrógeno es ácido, por lo que dichas sulfonamidas son solubles en NaOH acuoso. Las sulfonamidas provenientes de una amina secundaria no poseen hidrógenos ácidos, y por lo tanto son insolubles en NaOH acuoso. Las aminas terciarias no reaccionan en las mismas condiciones de reacción.

$$C_6H_5SO_2Cl + RNH_2 \longrightarrow C_6H_5SO_2NHR + HCl$$

$$C_6H_5SO_2NHR \xrightarrow{Na^+ \, ^-OH} C_6H_5SO_2\bar{N}R \; ^+Na \quad \text{soluble}$$

$$C_6H_5SO_2Cl + R_2NH \longrightarrow C_6H_5SO_2NR_2 + HCl$$

$$C_6H_5SO_2Cl + R_3N \longrightarrow \text{No Reacciona}$$

23) Representar la reacción de una amina alifática primaria con ácido nitroso.

El ácido nitroso es un ácido débil que se descompone muy rápidamente a temperatura ambiente y por lo tanto no se comercializa. Para disponer del mismo es necesaria su preparación por la reacción entre nitrito de sodio ($NaNO_2$) y un ácido fuerte como el HCl o el H_2SO_4 concentrado, en un baño de hielo.

Las aminas primarias alifáticas reaccionan con ácido nitroso (HNO_2) a 0ºC para formar sales de diazonio. Esta reacción se denomina diazotación.

$$R{-}NH_2 + HNO_2 + HCl \xrightarrow[H_2O]{0\text{-}5\ ºC} R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\ Cl^-$$

Las sales de diazonio provenientes de aminas primarias alifáticas se descomponen muy rápidamente incluso a 0ºC, generando una mezcla de compuestos, con alcoholes (producto principal), alquenos y otros productos principales.

$$R{-}NH_2 + HNO_2 + HCl \xrightarrow[H_2O]{0^oC} R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N: \ Cl^- \xrightarrow{H_2\ddot{O}} R{-}OH + N_2$$

reacción rápida aun a 0ºC

24) Las sales de diazonio aromáticas son más estables que las alifáticas. Se pueden mantener sin importante descomposición, durante algunas horas a temperaturas entre 0ºC y 5ºC, o menores. Estas sales de diazonio son intermediarios sintéticos muy útiles en la química de los compuestos aromáticos porque el grupo diazonio puede ser sustituido por muchos otros grupos incluyendo: -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH y -H. Completar las siguientes reacciones de la sal de diazonio de la anilina con: a) Cu_2Cl_2, b) Cu_2Br_2, c) Cu_2CN_2, d) KI, e) HBF_4, f) H_2O.
RESOLVER.

25) Las sales de diazonio son electrófilos débiles, luego pueden reaccionar con compuestos aromáticos fuertemente activados para la SEA (fenóxidos y aminas aromáticas terciarias) para formar compuestos azoicos, sin eliminar el nitrógeno. Escribir un ejemplo representativo.

Esta reacción de SEA se conoce como acoplamiento diazoico y los compuestos formados presentan coloración, por lo que tienen uso como colorantes. Estas reacciones fueron la base de gran parte de la industria de la fabricación de colorantes desarrollada ampliamente durante el siglo XX.

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N + C_6H_5{-}OH \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH + H^+$$

26) Las proteínas contienen en su estructura aminas secundarias, por lo que pueden formarse nitrosaminas si reaccionan con nitritos en condiciones ácidas, como el medio gástrico. Las temperaturas relativamente altas, como las ocasionadas al freír, también facilitan la formación de nitrosaminas. Por ello, un exceso de frituras en la dieta puede contribuir a la aparición de los miles de casos de cáncer de colon que aparecen cada año en todo el mundo. Representar la reacción de una amina secundaria con nitrito de sodio.

$$R^1R^2NH + HO{-}N{=}O \longrightarrow R^1R^2N{-}N{=}O + H_2O$$

CAPÍTULO 10
Aldehídos y cetonas

Contenidos

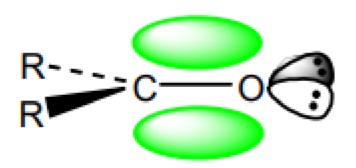
Aldehídos y cetonas. Estructura de los compuestos carbonílicos. Nomenclatura de los compuestos carbonílicos. Propiedades físicas de los aldehídos y las cetonas. Polaridad y puntos de ebullición. Solubilidad. Propiedades químicas. El átomo de oxígeno carbonílico. El carbono carbonílico. Adición nucleofílica sin catálisis ácida. Adición nucleofílica con catálisis ácida. Ejemplos. Adiciones al grupo carbonilo. Adición de agua. Adición de alcoholes: hemiacetales, acetales, hemicetales y cetales. Adición de reactivos nitrogenados. Acidez de los hidrógenos α. Reacción de condensación aldólica. Reacción de Cannizzaro. Reacciones de halogenación de compuestos carbonílicos. Reacción del haloformo. Oxidación de aldehídos y cetonas. Ejemplos de interés.

Problemas

1) Representar las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos: a) formaldehído, b) acetaldehído, c) fenilacetaldehído, d) acetona, e) benzofenona, f) 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído), g) benzofenona, h) 2-cloropentanal, i) metil isopropil cetona, j) 3-hexenal, k) 4-metil-3-hexanona, l) 3-fenilpropenal, m) metil vinil cetona, n) 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido (vainillina), o-2-naftaldehido.
RESOLVER.

2) Describir y dibujar la representación orbital de un compuesto carbonílico

El carbono carbonílico y los tres átomos unidos a él se encuentran en el mismo plano, con ángulos de enlace de aproximadamente 120º. Por su parte, el enlace π se forma por el solapamiento de un orbital p del carbono con un orbital p del oxígeno (ambos átomos están hibridados sp^2). La distancia C=O es de aproximadamente 1,24 Å, mientras la longitud del enlace C–O en los alcoholes se aproxima a los 1,43 Å.



Representación de orbitales π y sp^2 en una cetona

El carbono del grupo carbonilo presenta una densidad de carga bastante importante, que puede atribuirse a ambos efectos electrónicos: el mesomérico del grupo carbonilo, que involucra una estructura con separación de cargas, y el efecto inductivo del oxígeno (tienen el mismo sentido, luego se suman).

Efecto mesomérico en el grupo carbonilo

La primera estructura contribuyente es la más importante porque implica menor separación de cargas, y además en ella todos los átomos tienen el octeto completo. Sin embargo, la segunda estructura contribuyente, aunque menos estable que la primera, es la que explica el relativamente elevado momento dipolar de los aldehídos y las cetonas

3) Comparar los puntos de ebullición (PE) de los aldehídos y cetonas con hidrocarburos y alcoholes del mismo peso molecular. Justifique adecuadamente su respuesta.

Los aldehídos y las cetonas son compuestos polares debido a que el grupo carbonilo es un grupo polar. Por lo tanto, los puntos de ebullición de estos compuestos son más elevados que los correspondientes a los hidrocarburos de similar peso molecular. Sin embargo y debido a que los aldehídos y las cetonas no forman enlaces de hidrógeno intermoleculares, sus puntos de ebullición suelen ser menores que los de los alcoholes correspondientes.

4) ¿Cuál de los compuestos enumerados en cada uno de los siguientes pares esperaría que tuviera el mayor PE? Justifique adecuadamente. a) pentanal o 1-pentanol, b) 2-pentanona o 2-pentanol, c) pentano o pentanal, d) acetofenona o 2-feniletanol, e) benzaldehído o alcohol bencílico.
RESOLVER.

5) Los aldehídos y las cetonas de bajo peso molecular son solubles en agua. Justificar dicha observación.

Los aldehídos y las cetonas de bajo peso molecular son solubles en agua. El etanal y la acetona son solubles en agua en todas proporciones. Ello se debe a posibilidad de formar enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del grupo carbonilo y los hidrógenos de la molécula de agua. Al aumentar el peso molecular -como hemos visto en el caso de alcoholes- la molécula disminuye su polaridad y por consiguiente disminuye la solubilidad en agua.

6) El grupo carbonilo presente en aldehídos y cetonas, es un grupo funcional muy reactivo, por dicha razón se emplean como materiales de partida en la síntesis de numerosos compuestos bioactivos. Representar los distintos tipos de reacciones que pueden producirse sobre una molécula de aldehído o cetona.

Si representamos a dichos compuestos de la siguiente forma podemos observar los diferentes centros reactivos que presenta:

a) Su centro básico (el átomo de oxígeno con carga parcial negativa), b) Su centro electrófilo (el átomo de carbono carbonílico) y c) El hidrógeno alfa más ácido que tenga el compuesto

7) La reacción de adición nucleofílica sobre un carbono carbonílicos se presenta a través de dos mecanismos de reacción dependiendo de la fuerza del nucleófilo atacante. Si el nucleófilo el débil se requiere de la acción de un catalizador ácido. Observe ambos mecanismos propuestos en el libro de cátedra (capítulo 13 página 245-246) y formule el mecanismo de reacción sobre los siguientes sustratos empleando un nucleófilo genérico.

a) Mecanismo de adición nucleofílica sin catálisis ácida para la molécula de la vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) es un compuesto presente en la semilla de la vainilla utilizado en la industria de alimentos como saborizante y aromatizante).

b) Mecanismo de adición nucleofílica con catálisis ácida para la molécula de jazmona (2-(2-pentenil)-3-metil-2-ciclohexenona) es un compuesto presente en el aceite esencial del jazmín, tiene propiedades como repelente o atractante de insectos dependiendo de la clase del mismo.

RESOLVER.

8) ¿Cuáles son las semejanzas y diferencias entre el enlace C=C y C=O?

Ambos experimentan reacciones de adición. Se diferencian en que el carbono del C=O es más electrófilo que el C del C=C debido a que el oxígeno es más electronegativo que el carbono. Consecuentemente, el carbono del C=O reacciona con nucleófilos. El C=C es nucleofílico y adiciona principalmente electrófilos.

9) Completar las siguientes reacciones de adición nucleofílica: a) 9Z-hexadecenal (una feromona presente en lepidópteros) con HCN, b) 4R,8R-dimetildecanal (una feromona presente en coleópteros) con $NaHSO_3$, c) alcanfor (cetona bicíclica, correspondiente a la familia de los terpenos, aislada del árbol del mismo nombre, empleada en la antigüedad con fines medicinales - buscar la estructura en la literatura) con $NaBH_4$, y d) pulegona es un terpeno que se encuentra en los aceites esenciales de la menta y poleo, se la emplea en perfumería y aromaterapia, buscar la estructura en la literatura), con $LiAlH_4$.
RESOLVER.

10) ¿Por qué es útil en síntesis la formación de cianhidrinas? (reacción de aldehídos y cetonas con HCN).

La cianhidrina añade un carbono adicional unido al carbono carbonílico, formando dos nuevos grupos funcionales sobre la molécula (-OH y -CN), los cuales pueden utilizarse para introducir otros grupos funcionales. El -OH puede utilizarse para formar un alqueno, un éter o un compuesto halogenado, el -CN puede reducirse a una amina u hidrolizarse para formar un ácido carboxílico.

11) Compare la reactividad química de aldehídos y cetonas frente al ataque de un nucleófilo. Justifique adecuadamente.

Las cetonas a diferencia de los aldehídos poseen dos grupos R sustituyendo al grupo carbonílico. Los R, son grupos donores de electrones, por lo tanto, disminuyen la electrofílicidad del carbono carbonílico, disminuyendo la reactividad química de las cetonas. Además, los grupos R, especialmente los voluminosos hacen que la aproximación de los nucleófilos al carbono carbonílico sea más dificultosa.

12) Represente el mecanismo de formación de un hemiacetal.

Los aldehídos reaccionan con alcoholes para formar hemiacetales. El mecanismo de la reacción de formación de un hemiacetal, consiste en una adición nucleofílica al grupo carbonilo, catalizada por ácidos. El catalizador ácido protona inicialmente al grupo carbonilo; y el alcohol, que es un nucleófilo débil, recién entonces puede atacar al carbonilo activado por el efecto de la protonación. La pérdida de un protón del intermedio cargado positivamente, origina el hemiacetal.

Hemiacetal

13) Observando la resolución de la pregunta 9 representar el mecanismo de formación de un hemicetal por reacción de acetofenona (fenil metil cetona, materia prima en la fabricación de medicamentos) y 1-propanol).
RESOLVER.

14) En la formación de un acetal, dos moléculas de alcohol reaccionan con el grupo carbonilo y se elimina una molécula de agua. La formación de un acetal también requiere un ácido fuerte como catalizador. Observando el mecanismo de formación de un acetal en el libro de la cátedra (capítulo 13, página 249), representar el mecanismo de reacción de formación de un acetal por reacción entre el hemiacetal obtenido en el problema 10 y 1-butanol.
RESOLVER.

15) Un hemiacetal cíclico se forma cuando la función alcohol y la función aldehído forman parte de la misma molécula. a) Representar la formación de un hemiacetal o hemicetal cíclico en los siguientes casos: D-5-hidroxihexanal, D-4-hidroxihexanal y L-5-hidroxi-2-hexanona, b) Señalar si dichos hemiacetales o hemicetales presentan carbonos asimétricos, c) Representar la formación del acetal o cetal entre dichos hemiacetales y metanol.
RESOLVER.

16) ¿Qué tipo de compuestos se obtienen por reacción de aldehídos y cetonas con amoníaco o aminas primarias?

El amoniaco y las aminas primarias reaccionan con los aldehídos y las cetonas para formar un tipo de compuestos llamados iminas o bases de Schiff. La formación de iminas comienza con la adición nucleofílica del reactivo nitrogenado al enlace doble C=O, y posteriormente se produce la pérdida (eliminación) de una molécula de agua.

Estas reacciones se denominan reacciones de condensación; son aquellas en las que dos o más, compuestos orgánicos se unen, con eliminación de una molécula pequeña, generalmente de agua.

una imina

Las iminas son de importancia en numerosas reacciones bioquímicas ya que muchas enzimas utilizan el grupo $–NH_2$ de un aminoácido para reaccionar con un aldehído o cetona formando un enlace imina. Las cetonas y los aldehídos también condensan con otros derivados del amoniaco como la hidroxilamina y las hidracinas, para dar productos análogos a las iminas. Los productos de condensación entre aldehídos o cetonas y la hidroxilamina, se denominan oximas, con hidracinas se denominas hidrazonas. Estos compuestos suelen ser sólidos con puntos de fusión definidos lo que permite en muchos casos identificar el aldehído o la cetona de partida.

17) Completar las siguientes reacciones: a) cinamaldehído (3-fenil-2-propenal, principal componente del aceite esencial de canela, empleado en perfumería) con hidroxilamina, b) veratraldehído (3,4-dimetoxibenzaldehido, material de partida en muchas síntesis orgánicas) con hidracina, c) piperonal (3,4-metilendioxibenzaldehido, compuesto de olor agradable utilizado en perfumería) con fenilhidrazina, d) cetona de Michler (p-diaminofenil cetona, intermediario en la síntesis de colorantes) con 2,4-dinitrofenilhidrazina.
RESOLVER.

18) Explicar detalladamente, a) ¿por qué los hidrógenos en el carbono α (carbono vecino al grupo carbonílico) son ácidos?, b) ¿qué es la tautomería ceto-enólica?

a) Otra característica importante de los compuestos carbonílicos es la acidez de los hidrógenos alfa al grupo carbonilo. Las constantes de acidez de los hidrógenos α en los aldehídos y las cetonas son del orden de 10^{-19} – 10^{-20}.

La acidez de los hidrógenos α al grupo carbonilo, puede justificarse considerando que cuando una base abstrae un protón α, el carbanión formado, denominado enolato, está estabilizado por la deslocalización de su carga negativa.

enolato de una metil cetona

b) La tautomería ceto-enólica está relacionada con los aniones enolato: al aceptar un protón, el anión puede hacerlo de dos formas: en el carbono alfa dando lugar a una forma ceto, o bien en el oxígeno formando un enol.

forma ceto

forma enol

Las formas ceto y enol se interconvierten con relativa facilidad en presencia de ácidos o bases. Dicha interconversión se conoce con el nombre de tautomerización. En los compuestos carbonílicos sencillos (los monocarbonílicos) como por ejemplo el acetaldehído o la acetona, la concentración de la forma enólica es extremadamente pequeña (mucho menor que 1%).

19) Represente la reacción de condensación aldólica del butanal (compuesto de importancia en la industria de los elastómeros ya que acelera los procesos de vulcanización).

Como hemos visto en la sección precedente, los aniones enolato generados por ionización de un compuesto carbonílico son especies nucleofílicas y pueden atacar a especies electrofíli-

cas; el electrófilo puede ser el propio compuesto carbonílico. En dichas condiciones se obtiene un compuesto β-hidroxicarbonílico denominado genéricamente aldol. El aldol se puede deshidratar para dar lugar a un compuesto carbonílico α,β-insaturado. Este proceso recibe el nombre de condensación aldólica.

20) Observando el mecanismo de reacción de condensación aldólica descripto en el capítulo 13 página 255-256 del libro de cátedra, representarlo de manera completa empleando n-butanal.
RESOLVER.

21) ¿En qué casos se produce la reacción de Canizzarro? Representarla utilizando benzaldehído (saborizante alimentario comercial (sabor de almendras), e intermediario en la síntesis de otros compuestos orgánicos, que van desde fármacos hasta aditivos de plásticos, y es también un intermediario importante para el procesamiento de perfumes y compuestos saborizantes, y en la preparación de ciertos colorantes de anilina) como sustrato de partida.

Cuando un aldehído que no contiene hidrógenos α se coloca en una solución concentrada de NaOH se produce una reacción llamada de Cannizzaro. En dicha reacción se forman un alcohol y la sal del ácido carboxílico que tiene el mismo esqueleto que el aldehído de partida.

NaOH 50%
CH_2OH + COO^-Na^+

Se trata de una reacción redox donde una molécula de aldehído reduce a una segunda molécula de aldehído al alcohol correspondiente y en este proceso la primera molécula se oxida a un ión carboxilato. Dado que se forman un ácido carboxílico y un alcóxido (base moderada, similar al HO^-), se neutralizan mutuamente generando los productos finales de reacción, el carboxilato y alcohol respectivamente.

22) Los compuestos carbonílicos con hidrógenos en posición α reaccionan con halógenos (Cl_2, Br_2 y I_2). Escriba un ejemplo.

Los aldehídos y las cetonas que poseen al menos un hidrógeno α reaccionan con los halógenos, ocurriendo la sustitución. Esta reacción se acelera en 258 presencia de ácidos o bases. Este comportamiento puede explicarse nuevamente por la acidez de los hidrógenos α de los compuestos carbonílicos.

En muchos casos la halogenación promovida por una base no se detiene en la sustitución de sólo uno de los hidrógenos, porque la α-halocetona o el αhaloaldehído que se forma en la reacción, tiene sus hidrógenos alfa más ácidos que el compuesto carbonílico de partida, y se enoliza con más facilidad. Esto se debe al átomo de halógeno recientemente incorporado, que es atractor de electrones.

23) ¿En qué consiste la reacción halofórmica y para que se la utiliza?

La reacción del haloformo es la que ocurre cuando una metilcetona reacciona con halógeno molecular en presencia de una base. Se denomina de este modo ya que uno de los productos de la reacción es un haloformo (HCX_3). Al reaccionar una metil cetona con una base como NaOH, este extrae un protón del grupo metilo alfa y genera un carbanión.

A partir de él se forma una cetona alfa-monohalogenada en la cual los átomos de H restantes en el grupo XCH2 son más ácidos que antes, debido a la presencia del halógeno. El proceso se reitera dos veces más, hasta sustituir todos los H alfa del grupo metilo. En el intermediario formado (trihalogenado) existe un enlace débil, reactivo, que une el carbono carbonílico al carbono alfa. Un último ataque de la base al carbonilo produce como resultado un paso de adición de la base, al que sigue uno de eliminación con la ruptura del enlace débil.

La reacción del iodoformo (emplea iodo e hidróxido de sodio) se utiliza para la caracterización de las metil cetonas y de los metil alcanoles (alcoholes secundarios). Los compuestos de estas familias producen precipitados de iodoformo (un sólido de color amarillo-naranja e intenso olor característico). Los alcoholes con una fórmula estructural similar, pueden experimentar esta reacción porque inicialmente son oxidados por el iodo a metilcetonas.

24) Indique cuál de las siguientes sustancias dan positiva la reacción del haloformo: a) 3-metil-1-pentanol, b) 2-metil-3-pentanol, c) 2-pentanol, d) 1,2-etanodiol, e) ácido. 5-oxo-1-hexanoico, f) ácido etanoico, g) 1-feniletanol, h) terbutanol.
RESOLVER.

25) ¿En qué consiste el ensayo de Tollens?

La facilidad con que se oxidan los aldehídos es el fundamento de unas pruebas químicas que permiten diferenciarlos de las cetonas. Cuando se agrega solución de amoníaco a una solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) se genera una disolución alcalina llamada reactivo de Tollens. El reactivo contiene el ión diamin plata (I), $Ag(NH_3)^{2+}$. Este ión es un agente oxidante débil, pero capaz de oxidar a los aldehídos a aniones carboxilato. La Ag (I), que es el oxidante, se reduce a plata metálica, Ag (0). Si el test de Tollens se efectúa en un tubo de ensayo, la plata metálica se deposita en las paredes del mismo formando un espejo de plata. A veces, la oxidación del aldehído es muy rápida y entonces la plata metálica se deposita en forma de precipitado gris oscuro. Las cetonas no reaccionan en el ensayo de Tollens.

26) En base a lo expuesto en el problema anterior ¿qué tiene en común con el ensayo de Fehling? Representar dicha reacción para el pentanal.
RESOLVER.

27) Una sustancia de fórmula $C_4H_6O_2$ forma una dioxima, da positiva las reacciones del iodoformo y del espejo de plata. Determinar su estructura y escribir las reacciones mencionadas.
RESOLVER.

28) La mentona (2-isopropil-5-metilciclohexanona) se obtiene por oxidación del mentol. En base a dicha información representar: a) la estructura del mentol, la formación del hemicetal entre la cetona y metanol, c) ¿Cómo será la estructura del cetal?, d) Calcular el número de oxidación de todos los átomos de carbono en la mentona.
RESOLVER.

29) a) La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) es un compuesto presente en la semilla de la vainilla. Representar las reacciones de la vainillina frente a: $AgNO_3$ (en medio amoniacal), b) solución de cloruro férrico, 2,4-dinitrofenilhidrazina.
RESOLVER.

30) La jazmona (2-(2-pentenil)-3-metil-2-ciclohexenona) es un compuesto presente en el aceite esencial del jazmín. Representar las reacciones de la jazmona con: a) agua/H^+, b) $NaHSO_3$, c) hidroxilamina.
RESOLVER.

31) La acroleína (2-propenal) es un compuesto que se utiliza como plaguicida para controlar algas, plantas acuáticas, bacterias y moluscos. a) Representar su estructura, b) Representar sus híbridos de resonancia, c) Indicar su reacción con Br_2, HCl y HCN.
RESOLVER.

32) La β-ionona (buscar la estructura en la literatura) es un intermediario en la síntesis de la vitamina A. a) nombrarla correctamente según IUPAC, b) indicar si presentan isomería geométrica y/u óptica. c) construir una tabla para registrar el comportamiento de la misma frente a: hidracina, hidroxilamina, hidrógeno sulfito de sodio, reactivo de Fehling, nitrato de plata (en medio amoniacal), iodo / hidróxido de sodio, cloro y cloruro de hidrógeno.
RESOLVER.

CAPÍTULO 11
Ácidos Carboxílicos y Derivados

Contenidos

Ácidos carboxílicos Estructura y nomenclatura. Propiedades físicas. Propiedades químicas. Formación de sales. Acidez. Formación de ésteres. Derivados de ácidos. Reactividad relativa de los derivados de ácidos carboxílicos. Reacciones de sustitución nucleofílica en el carbono acílico. Haluros de acilo. Anhídridos de ácido (anhídridos). Ésteres. Hidrólisis de los ésteres. Transesterificación. Reacción de saponificación de ésteres. Reducción de ésteres. Formación de lactonas. Ésteres de tiol. Ésteres de ácidos inorgánicos. Ésteres del ácido sulfúrico. Ésteres del ácido fosfórico. Ésteres y amidas del ácido carbónico. Carbamatos. Poliuretanos. Insecticidas de carbamato. Amidas. Propiedades físicas. Propiedades químicas. Reducción. Formación de nitrilos. Hidrólisis.

Problemas

1) Representar la estructura de los siguientes ácidos carboxílicos: a) ácido hexanoico (caproico), b) ácido etanoico (acético), c) ácido 2,2-dimetiletanoico (piválico), d) ácido 5-metilpentanoico (metilvalérico), e) ácido butanodioico (succínico), f) ácido p-aminobenzoico, g) ácido 3-formilbenzoico, h) ácido 2-metilbenzoico (o-toluico) i) ácido 2-hidroxi-2-metilpropanoico, j) ácido dodecanoico (láurico), k) ácido octadecanoico (esteárico), l) ácido propanodioico (malónico).
RESOLVER.

2) Justificar las siguientes aseveraciones: los ácidos carboxílicos son sustancias polares, y forman puentes de hidrógeno intermoleculares consigo mismos y con el agua.

Los ácidos carboxílicos son sustancias polares, y forman puentes de hidrógeno intermoleculares consigo mismos y con el agua. La polaridad está dada por la electronegatividad elevada del oxigeno que produce momentos de enlace altos. Los ácidos carboxílicos forman dímeros, cuyas unidades están unidas entre sí a través de dos enlaces de hidrógeno. Esto trae aparejado que los ácidos carboxílicos posean puntos de ebullición relativamente elevados, y que los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular sean solubles en agua en todas las proporciones. A

medida que aumenta la longitud de la cadena disminuye su polaridad y por consiguiente su solubilidad en agua.

3) Justificar las siguientes propiedades físicas de los ácidos carboxílicos: a) Únicamente los ácidos con cinco o menos carbonos son solubles en agua, b) El ácido propanoico es estado vapor presenta un peso molecular de 144, c) Sus puntos de fusión y ebullición son más altos que los correspondientes alcoholes de similar peso molecular.
RESOLVER.

4) Representar las estructuras de resonancia del grupo R-COOH y en base a ello justifique: a) la mayor polaridad que un grupo carbonilo y b) la baja reactividad frente a reacciones de adición nucleofílica.
RESOLVER.

5) Los ácidos carboxílicos reaccionan con soluciones acuosas de bases como los hidróxidos de sodio o de potasio, formando sales orgánicas. Representar un ejemplo de su formación.

Los ácidos carboxílicos reaccionan con soluciones acuosas de bases como los hidróxidos de sodio o de potasio, formando sales orgánicas. Como ya se vió, las mismas se nombran cambiando el sufijo -oico por -oato. Así la sal proveniente de la reacción del ácido etanoico con KOH se denomina etanoato de potasio.

$$CH_3COOH \xrightarrow{KOH} CH_3COO^{-}\,{}^{+}K$$

6) Demuestre considerando la estabilidad de iones alcóxidos y carboxilatos por que los ácidos carboxílicos son más ácidos que los alcoholes.

Un ácido carboxílico se disocia en agua formando un protón y un ión carboxilato. Los valores de la constante de acidez (Ka) de los ácidos carboxílicos simples están generalmente comprendidos en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-5}. Aunque los ácidos carboxílicos son ácidos débiles, son más fuertes que los fenoles y los alcoholes. La disociación de un ácido o un alcohol implica, en ambos casos, la ruptura heterolítica de un enlace O-H, pero existe una importante diferencia entre ambos.

Cuando se disocia el ácido carboxílico, se genera un ión carboxilato con la carga negativa deslocalizada en los dos átomos de oxígeno, mientras que la ionización de un alcohol genera un ión alcóxido, en el que la carga negativa recae sobre un solo átomo de oxígeno.

$$ROH \rightleftharpoons RO^- + H^+$$

$$R{-}COOH \rightleftharpoons \left[R{-}C(=O){-}O^- \longleftrightarrow {}^-O{-}C(R){=}O \right] + H^+$$

7) Como hemos ya visto, los efectos inductivos y de resonancia juegan un rol muy importante sobre la estabilidad del anión de un ácido carboxílico, y por consiguiente sobre su acidez. En vista de esto ordenar cada uno de los siguientes compuestos en orden creciente de acidez, justificando adecuadamente. a) ácido 2-cloroetanoico, ácido 2,2-dicloroetanoico, ácido etanoico, b) ácido 2-fluoroetanoico, ácido 2-cloroetanoico, ácido etanoico, c) ácido etanoico, ácido propanoico, d) ácido etanoico, ácido benzoico, e) ácido benzoico, ácido 4-clorobenzoico, f) ácido etanoico, ácido oxálico, g) ácido benzoico y ácido 4-metil benzoico, h) ácido 4-nitobenzoico y ácido 3-nitro benzoico, i) ácido benzoico y ácido o-ftálico (2-benceno dicarboxílico), j) 2,4-D y MCPA (ácidos 2,4-diclorofenoxiacético y 2-metil-4-cloro-fenoxiacético, herbicidas para el control de malezas (en 1946 se lanzó comercialmente, siendo el primer herbicida selectivo exitoso, auxiliando grandemente el control de malezas en trigo, maíz, arroz, y cereales similares , debido a su capacidad para controlar las especies dicotiledóneas, sin afectar las monocotiledóneas).
RESOLVER.

8) ¿Cómo podría separar mediante reacciones simples conocidas una mezcla formada por los siguientes plaguicidas: 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), 2-fenilfenol (Se emplea en la industria alimentaria como fungicida de amplio espectro y posee además funciones de antiséptico de carácter preventivo en la industria de recolección de la fruta) y clorfenetol (*bis* 1-(4-diclorofenil)etanol, acaricida utilizado en frutas, verduras y cultivos de algodón?
RESOLVER.

9) Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes, en presencia de un catalizador ácido, formando ésteres y agua; dicha reacción se conoce también como “reacción de esterificación directa” o “esterificación de Fischer”. Representar la reacción y explicar detalladamente su mecanismo.

Las reacciones de esterificación se efectúan con catálisis ácida y alcanzan un equilibrio. En general, se calienta una mezcla del ácido carboxílico y del alcohol con una cantidad catalítica de ácido, a reflujo (con condensación de los vapores para que no se pierdan). Para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster, se suele utilizar un exceso del alcohol o del ácido carboxílico, y si es posible, se elimina el agua formada en la reacción (se aplica el principio de Le Châtelier).

$$RCOOH + R^1OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR^1 + H_2O$$

El mecanismo de la reacción de esterificación se inicia con la protonación del oxígeno del grupo carbonilo (que es el oxígeno más básico, es decir más rico en electrones) del ácido carboxílico. Es necesaria la participación del catalizador porque el nucleófilo es débil, y el carbono carboxílico es un electrófilo débil. La protonación provoca un aumento de la electrofilicidad de este carbono. A continuación, el alcohol ataca al grupo carbonilo protonado, para formar un intermedio tetraédrico que, rápidamente y mediante un intercambio de protones, forma un nuevo intermedio tetraédrico que contiene como grupo saliente el agua. La regeneración del grupo carbonilo al mismo tiempo que la expulsión de agua, forma el éster protonado. Finalmente, la desprotonación forma el éster y regenera el catalizador ácido

10) El ácido undecilénico (ácido 10-undecenoico) es un pesticida fitotóxico. a) Representar sus reacciones frente a los siguientes reactivos: i) metanol, ii) hidróxido de sodio, ii) hidrógeno carbonato de sodio, iv) permanganato de potasio en frio y en medio alcalino, v) agua/H^+, b) Con respecto al producto obtenido en v): i) ¿Dará positiva la reacción haloférmica? En caso afirmativo representarla. ii) Representar la lactona que podría formarse a partir del mismo (una lactona es un éster cíclico formado por reacción intramolecular de un hidroxiácido.
RESOLVER.

11) El *dalapon* es un herbicida de contacto de fórmula molecular $C_3H_4O_2Cl_2$. Reacciona con metanol dando agua y un compuesto de formula molecular $C_4H_6O_2Cl_2$ y no presenta actividad óptica. a) Representar las posibles estructuras para dicho compuesto, b) Se sabe que, entre los isómeros de posición, el más ácido corresponde al "dalapon". Indicar cuál es su correspondiente estructura. c) Representar las reacciones involucradas.
RESOLVER.

12) Los ácidos carboxílicos son el origen de una serie de compuestos orgánicos (llamados derivados de ácidos) confeccione una Tabla indicando el nombre de cada tipo de derivado de ácido y su fórmula general.
RESOLVER.

13) Representar la estructura de los siguientes compuestos: a) 4-clorobenzoato de metilo, b) propanoato de tert-butilo, c) pentanoato de isopentilo (se lo utiliza en el sabor sintético de la manzana), d) butanoato de butilo (se utiliza en el sabor sintético de la piña), e) acetato de isopentilo (se utiliza en el sabor artificial del plátano), f) trimiristato de glicerilo (componente presente en la nuez moscada), g) cloruro de propanoilo, h) bromuro de benzoilo, i) anhídrido acético, j) anhídrido ftálico, k) anhídrido succínico, l) propanamida, m) benzamida, n) N-etilacetamida, o) N-etil N'-metilpropanamida, butanoato de sodio, q) propanoato de tioetilo, r) propanonitrilo, s) benzonitrilo.
RESOLVER.

14) Representar la estructura química de los siguientes plaguicidas: a) 2,4-DB (ácido 2,4-diclorofenoxibutírico), *dicamba* (ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico), c) ácido dicloropropanoico, d) *ioxinil* (4-hidroxi-3,5-diiodobenzonirtilo), e) *propacloro* (N-isopropil-N-fenil-2-cloroacetamida), f) *propanil* (3,4-diclorofenilpropanamida), g) *clorotalonil* (2,3,4,5,6-pentaclorobenzonitrilo), h) *clorfempropmetil* (2-cloro-3-(4-clorofenil)propanoato de metilo), i) *propanilo* N-(3,4-diclorofenil)propanamida, j) *benodanil* (2-iodo-N-fenilbenzamida), k) etanoato de 9-Z, 12-E hexadecadienilo (feromona de lepidóptero).
RESOLVER.

15) Representar el mecanismo de adición-eliminación que se presentan en los derivados de ácidos carboxílicos. Compare la diferencia observada con los compuestos carbonílicos y explique la diferencia de reactividad entre cada uno de ellos.

Sabemos que la reacción característica de los aldehídos y las cetonas es la adición nucleofílica al doble enlace carbono-oxígeno. Sin embargo, las reacciones características de los derivados de ácidos carboxílicos son las sustituciones nucleofílicas sobre carbonos acílicos (del grupo acilo), también llamadas reacciones de adición-eliminación. Su mecanismo consiste en:

Etapa de adición — Etapa de eliminación

Donde L es un átomo electronegativo o perteneciente a un grupo al que llamaremos grupo saliente; Nu-H es una molécula nucleofílica que, al contener al menos un hidrógeno, lo expulsará en la última etapa. Como puede observarse en la figura anterior, la primera etapa del proceso es similar a la que tiene lugar sobre el grupo carbonilo de los aldehídos y cetonas,

formándose un intermedio tetraédrico. En la segunda parte es en donde difieren ambos mecanismos. Para el caso de los derivados de ácidos, el intermedio tetraédrico elimina el grupo saliente al mismo tiempo que se regenera el enlace doble C=O y por tanto, se forma el producto final de sustitución.

Los derivados de ácidos reaccionan en esta forma si en ellos existen buenos grupos salientes unidos al carbono del grupo carboxilo, por ejemplo, un cloruro de acilo reacciona expulsando un cloruro, que es una base muy débil.

Estos compuestos se caracterizan por presentar diferente reactividad frente a una reacción de sustitución en el carbono acílico. Los cloruros de acilo son los más reactivos, y las amidas las menos reactivas.

$RCONH_2 < RCOOR^1 < (RCO)_2O \sim RCOSR^1 < RCOX$

orden de reactividad creciente

El conocimiento del orden de reactividad es de gran utilidad, ya que permite generalizar las reacciones de sustitución nucleofílica en estos compuestos. Es decir, que es posible formar compuestos de esta serie, por reacciones de sustitución a partir del compuesto más reactivo. Por ejemplo: a partir de un haluro de acilo es posible obtener todos los demás derivados: un éster de tiol por la reacción del haluro de acilo con un tiol; un anhídrido por la reacción con una sal de un ácido carboxílico; un éster a partir de un alcohol; y una amida a partir de amoníaco o de una amina primaria.

16) Completar las siguientes reacciones: a) ácido benzoico con hidróxido de sodio, b) ácido 4-metil benzoico con hidrógeno carbonato de sodio, c) 4-metilfenol (p-cresol) con hidróxido de sodio, d) 4-nitrofenol con hidrógeno carbonato de sodio, e) ácido propanoico con cloruro de tionilo, f) ácido oxálico (etanodióico) con tricloruro de fosforo en exceso, g) ácido pentanoico con pentacloruro de fósforo, h) ácido acético con cloruro de etanoilo, i) propanoato de sodio con cloruro de benzoilo, j) calentamiento de ácido succínico (ácido butanodioico), k) ácido benzoico con etanol, l) anhídrido acético con alcohol bencílico, m) propanoato de etilo con agua/H^+, n) butanoato de fenilo con agua/^-OH (saponificación), o) calentamiento en medio ácido de ácido 5-hidroxihexanoico, o) cloruro de etanoilo con amoníaco, p) cloruro de benzoilo y anilina, q) bromuro de butanoilo con dimetilanilina, r) anhídrido acético con metilamina, s) cloroacetato de etilo con etilamina, t) ácido acético y amoníaco y luego calor, u) butanamida con agua/H^+, v) benzamida con agua/^-OH, w) acetamida con pentóxido de fósforo y calor, x) ácido 4-aminopentanoico y calentamiento (se produce una lactama), y) ácido propanoico con cloro y fósforo, z) ioduro de propanoilo y etanotiol, a´) propanoato de etilo con AlH_4Li
RESOLVER.

17) ¿En qué consiste una reacción de transesterificación? Indique un ejemplo.

También pueden obtenerse ésteres mediante la reacción de transesterificación. En este procedimiento, el equilibrio de la reacción se puede desplazar hacia los productos, si se forma un alcohol de bajo punto de ebullición que se pueda separar de la mezcla de reacción (por ejemplo, por destilación) mientras se lleva a cabo la reacción. El mecanismo de una transesterificación es similar a la esterificación catalizada por ácido.

En ella un éster de alto punto de ebullición, por ejemplo, un éster de metilo o etilo, reacciona con un alcohol de alto P. E. para dar un éster de mayor P. E. y un alcohol de bajo P. E. (por ejemplo, el metanol) el cual puede destilarse.

$$R{-}C({=}O){-}OCH_3 + R^2{-}OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R{-}C({=}O){-}OR^2 + CH_3{-}OH$$

Las reacciones de transesterificación en medio ácido (reversibles) como en medio alcalino (irreversibles) se emplean en la fabricación de biodiesel, un combustible derivado de biomasa, alternativo al gasoil. Para ello aceites y grasas (triésteres del glicerol producen en presencia de metanol en medio ácido, ésteres metílicos de ácidos carboxílicos. Similarmente la reacción puede llevarse a cabo en medio alcalino.

$$\begin{array}{l} H_2C{-}O{-}C({=}O){-}R \\ HC{-}O{-}C({=}O){-}R \\ H_2C{-}O{-}C({=}O){-}R \end{array} + 3\,CH_3OH \xrightarrow{\text{catalizador}} \begin{array}{l} H_2C{-}OH \\ HC{-}OH \\ H_2C{-}OH \end{array} + 3\,R{-}C({=}O){-}OCH_3$$

18) Justifique la importancia de los ésteres de tiol en bioquímica.

Los ésteres de tiol no se utilizan con frecuencia en la síntesis de laboratorio, pero son de gran importancia en bioquímica, específicamente en las síntesis que se verifican dentro de las células vivas. Uno de los ésteres de tiol más importantes en bioquímica es un compuesto llamado acetilcoenzima A.

Si bien poseen una estructura compleja, la parte de mayor importancia en su estructura es la función éster de tiol. La representación simplificada de la coenzima A y la acetilcoenzima A es la siguiente:

CoA-SH — coenzima A

CoA-S–C(=O)–CH_3 — acetilcoenzima A

La acetilcoenzima A actúa como un agente acilante en varias reacciones bioquímicas. Es una molécula clave en el metabolismo de todas las células. Veamos un ejemplo de la reacción enzimática de acilación de un fosfato. La acetilcoenzima A opera como un agente acilante, transfiere un grupo acilo a otro grupo nucleófilo en una reacción que implica el ataque nucleofílico en el carbono acílico del éster de tiol.

R–C(=O)–SCoA + $^{-}$O–P(=O)(OH)–O^{-} → (Adición-eliminación) R–C(=O)–O–P(=O)(OH)–O^{-} + CoA-S-H (+ H+)

19) Los alcoholes también pueden formar ésteres con ácidos inorgánicos como el ácido sulfúrico (ésteres del ácido sulfúrico, utilizados en la formulación de detergentes) y el ácido fosfórico (ésteres del ácido fosfórico, de gran importancia en la formulación de biomoléculas). Representar la estructura de los mismos.

Ésteres del ácido sulfúrico

hidrogenosulfato de alquilo

sulfato de dialquilo

Ésteres del ácido fosfórico

fosfato de alquilo

fosfato de dialquilo

fosfato de trialquilo

20) Muchos triésteres fosfóricos son neurotóxicos y están relacionados con los insecticidas. La sustitución de O del enlace P=O por S formando P=S incrementa notablemente su capacidad insecticida. Buscar las estructuras del *paratión*, *metilparatión* y *fenitrotión* (potentísimos insecticidas y acaricidas extremadamente tóxicos, para todos los organismos de vida, incluyendo humanos).
RESOLVER.

21) Un derivado del ácido carbónico (H_2CO_3, compuesto inestable) es la urea (H_2NCONH_2). Es el principal producto final del metabolismo de las proteínas en los mamíferos. Un 90% de la urea producida se emplea como fertilizante por aplicación al suelo. La urea presenta la ventaja de suministrar un alto contenido de N, esencial en el metabolismo de la planta ya que se desarrolla mayor cantidad de tallos y hojas, en los que se produce fotosíntesis. Justifique su menor basicidad si se la compara con aminas.

Como base es muy débil, se asemeja a las amidas. Se puede correlacionar esta propiedad con la estructura. Como vemos, ambos grupos NH_2 están conjugados con el carbonilo; por lo que constituye un caso de “conjugación cruzada”: la resonancia de cada amino refuerza la carga parcial negativa del oxígeno.

22) Los carbamatos son derivados del ácido carbámico ($H_2N–COOH$). El ácido carbámico es inestable, se descompone en CO_2 y NH_3. En general, estos compuestos tienen el carboxilo esterificado, y suelen tener el grupo amino sustituido. Los carbamatos también se llaman uretanos. Se los emplea en la producción de polímeros y en la formulación de insecticidas (carbaril, aldicarb, carbofurano, fenobucarb y fenoxicarb entre otros). Estos insecticidas matan insectos causando la inactivación reversible de una de sus enzimas, la acetilcolinesterasa. La mayoría de los carbamatos tienen una toxicidad baja porque su reacción con la acetilcolinesterasa es reversible, y además se degradan relativamente rápido. a) Formular las estructuras de los siguientes insecticidas de tipo carbamato: *Carbaril* (metilcarbamato de 1-naftilo) y *Proposur* o *Baygon* (metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo), b) Representar la hidrólisis de ambos en medio ácido.
RESOLVER.

23) Los piretroides son moléculas con actividad insecticida que se aplican a cosechas, plantas de jardines, animales domésticos y también directamente a seres humanos. Los piretroides son sustancias químicas que se obtienen por síntesis y poseen una estructura muy parecida a las piretrinas. Este grupo surgió como un intento por parte del hombre de emular los efectos insecticidas de las piretrinas naturales obtenidas del crisantemo, que se venían usando desde 1850. El esqueleto básico de los mismos posee un éster formado a partir del ácido ciclopropanocarboxílico y ciclopentanol. a) Representar la estructura de dicho éster, b) Representar su hidrólisis ácida y c) Buscar en literatura tres ejemplos de dichos insecticidas.
RESOLVER.

24) Explicar adecuadamente ¿por qué las amidas son más polares que los ácidos carboxílicos?

La función amida se caracteriza por presentar una geometría molecular plana. Si bien representamos el enlace carbono-nitrógeno como simple, la estructura contribuyente con separación de cargas es tan importante que el enlace carbono-nitrógeno se comporta casi como doble. Las amidas son entonces compuestos muy polares, más aún que los ácidos carboxílicos, y esto puede ser justificado en base a la presencia de dicha estructura de resonancia que origina un momento dipolar elevado para estos compuestos.

Momento dipolar elevado

25) Las amidas sustituidas tienen PE menores que las no sustituidas de igual peso molecular. Justifique adecuadamente.

Las amidas no sustituidas y las N-monosustituídas se caracterizan además por formar enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Sus puntos de ebullición son mucho más elevados que los encontrados en moléculas con pesos moleculares similares, asimismo la sustitución de grupos alquilo sobre el nitrógeno disminuye los puntos de ebullición ya que disminuye la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno.

26) a) Representar la hidrólisis en medio ácido y en medio alcalino de la *Propizamida* (3,5-dicloro-N-(1,1-dimetil-2-propinil) benzamida, herbicida de malezas gramíneas y dicotiledóneas, que se la emplea para cultivos de alfalfa, lechuga y escarola). b) Completar las siguientes reacciones de *Propizamida* con: i) exceso de bromo en tetracloruro de carbono, b) sodio metálico, c) mezcla sulfonítrica, d) hidruro de aluminio y litio, e) hidrógeno sobre platino.
RESOLVER.

27) Indicar ensayos químicos simples que podrían servir para distinguir entre: a) ácido benzoico y benzoato de metilo, b) ácido benzoico y cloruro de benzoilo, c) acido benzoico y benzamida, d) ácido benzoico y 4-metilfenol, e) benzoato de etilo y benzamida, f) ácido benzoico y ácido cinámico. Justifique adecuadamente.
RESOLVER.

28) Justificar con ecuaciones el siguiente hecho: El *Aclonifen* (2-cloro-3-(4-triflourometilfenoxi)-6-nitroanilina, herbicida empleado para el control de malezas en cultivos de poroto es soluble en medios acuosos ácidos, sin embargo, el *Propacloro* (N-isopropil-N-fenil-2-cloroacetamida, herbicida utilizado para el control de malezas en cultivos de gran importancia como soja, algodón, girasol, arroz, maíz y numerosos cultivos hortícolas, ornamentales y frutales) no lo es tanto.
RESOLVER.

Bibliografía

Autino, J.C.; Romanelli G.P. y Ruiz D.M. (2013). *Introducción a la Química Orgánica*. EDULP, La Plata.

Bailey, P.S.; Bailey, C.A. (1995). *Química Orgánica, conceptos y aplicaciones – 5ª ed*ición. Pearson, Naucalpan de Juarez, México.

Morrison, R.T.; Boyd, R.N. (1990). *Química Orgánica – 5ª edición.* Addison-Wesley-Iberoamericana. New York. Estados Unidos.

Hart, H.; Craine, L.; Hart, D.; Hadad, C. (2007). *Química Orgánica – 12ª edición.*. Mc Graw Hill-Interamericana, México DF, México.

Solomons, G. (2014). *Quimica Organica – 3ª edición*. Limusa Wiley, , México DF, México.

Streitwieser, A.; Heathcock, C. (1986). *Quimica Organica – 3ª edición.*. Mc Graw Hill, México DF, México.

Los autores

Gustavo Pablo Romanelli

Doctor en Química de la UNLP. Es Investigador Principal del CONICET y Profesor Yitular del Curso de Química Orgánica, y del curso optativo Química de los Biocombustibles, desempeñándose como docente en la UNLP desde 1986. Es co-autor de "Introducción a la Química Orgánica" (EDULP, 2013) y "Química de la Biomasa y los Biocombustibles" (EDULP, 2016), pertenecientes a la presente colección Libros de Cátedra. Se desempeña como Director de proyectos de investigación de CONICET y UNLP. En 2012 recibió el Premio a la Labor Científica en la categoría Investigador Formado por la FACyF (UNLP).

Guillermo Blustein

Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Es investigador Independiente del CONICET y Profesor Adjunto del Curso de Química Orgánica en la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales-UNLP desde el año 2012, desempeñándose como docente en la UNLP desde 1999.

Diego Manuel Ruiz

Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Es investigador de la UNLP; desde 2001 se desempeña como Jefe de Trabajos Prácticos en el Curso de Química Orgánica y del curso optativo Química de los Biocombustibles de la FCAyF, y como docente en el nivel medio, desde 1994. Es el autor de los libros “Ciencia en el Aire” (Siglo XXI Eds, 2012), "Viaje al Centro de la Tierra" (Siglo XXI Eds, 2014), "Vos y la Energía" (FYPF, 2014), “Ciencia Nuclear (Siglo XXI Eds, 2016), "La Energía en el Aula" (FYPF, 2017) y co-autor de "Introducción a la Química Orgánica" (EDULP, 2013) y "Química de la Biomasa y los Biocombustibles" (EDULP, 2016), pertenecientes a la presente colección Libros de Cátedra. En 2010 recibió el Premio a la Labor Científica en la categoría Joven Investigador por la FACyF (UNLP) y en 2012 obtuvo la primera mención en el Primer Premio Internacional de Divulgación Científica Ciencia que ladra-La Nación. Se desempeña como divulgador científico y es co-editor de la Revista “Investigación Joven”.

Romanelli, Gustavo Pablo
Problemas de química orgánica : su aplicación a las ciencias agrarias y forestales / Gustavo Pablo Romanelli ; Guillermo Blustein ; Diego Manuel Ruiz. - 1a ed . - La Plata : Universidad Nacional de La Plata ; EDULP, 2020.
Libro digital, PDF/A - (Libros de cátedra)

Archivo Digital: descarga
ISBN 978-950-34-1932-8

1. Química Orgánica. 2. Compuestos Orgánicos. I. Blustein, Guillermo. II. Ruiz, Diego Manuel. III. Título.
CDD 547.001

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata
48 N.º 551-599 / La Plata B1900AMX / Buenos Aires, Argentina
+54 221 644 7150
edulp.editorial@gmail.com
www.editorial.unlp.edu.ar

Edulp integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2020
ISBN 978-950-34-1932-8





